

DIE EISEN- UND KUPFERSULFIDLAGERSTÄTTEN
DER TOSKANA IN IHREM GEOLOGISCHEN
RAHMEN

Jakob Wagner

1900

DIE EISEN- UND KUPFERSULFIDLAGERSTÄTTEN
DER TOSKANA IN IHREM GEOLOGISCHEN RAHMEN

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DES DOKTORGRADES
DER
FAKULTÄT FÜR GEOWISSENSCHAFTEN
DER
LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
MÜNCHEN

VORGELEGT VON
JAKOB WAGNER
MÜNCHEN 1980



1. Berichterstatter: Prof. Dr. D.D. Klemm

2. Berichterstatter: Prof. Dr. K. Schmidt

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.1980

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung von Herrn Prof. Dr. D.D. Klemm. Ich verdanke ihm wertvolle Ratschläge und eine stets freundliche Unterstützung.

Herr Prof. Dr. K. Schmidt ermöglichte dankenswerterweise die Benützung der Einrichtungen des Instituts.

Unter der Anleitung von Herrn Dr. H. Nielsen durfte ich die Isotopenmessungen am Zentrallabor für Isotope der Universität Göttingen durchführen.

Herrn Prof. Dr. G. Tanelli und Herrn Dr. P. Lattanzi der Universität Florenz, Herrn Dr. A. Ferrario der Universität Mailand und den Mitarbeitern der RIMIN (Follonica) danke ich für viele anregende Diskussionen.

Allen Mitarbeitern des Instituts, insbesondere der Abteilung Geochemie und Lagerstättenkunde bin ich für ihre Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Die Arbeit entstand mit finanzieller Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A) Einleitung	2
I. Problemstellung	3
II. Aufbau der Arbeit	3
III. Geologische Übersicht	5
B) Eisenlagerstätten	9
I. Einführung	9
II. Stratigraphie des Paläozoikums	9
III. Beschreibung des Lagerstättentyps	12
IV. Überlegungen zur syndimentären Pyritbildung	17
V. Vorausgegangene Arbeiten	19
VI. Beschreibung der einzelnen Lagerstätten	19
VII. Zur Frage der Sulfatreduktion	25
VIII. Untersuchungen der S-Isotopen	28
IX. Diskussion	36
C) Kupferlagerstätten	40
I. Einführung	40
II. Beschreibung der einzelnen Lagerstätten	42
III. Vergleich der Vorkommen	68
IV. Vergleich der Lagerstättenprovinzen Troodos, Ligurien und Toskana	71
V. Genesemodell der Kupferlagerstätten	73
D) Modell der Lagerstättenbildung in der Toskana	74
Literaturverzeichnis	77
Anhang : Isotopenmeßergebnisse	84

Zusammenfassung

Die Eisenlagerstätten der Toskana werden als Bildungen im Einflußbereich des pliozänen Magmatismus interpretiert.

In dem durch die Intrusionen entstandenen Konvektionszellensystem werden Fe-
ionen und organisch gebundener Kohlenstoff transportiert. Der Kohlenstoff
bietet die Existenzmöglichkeit für Bakterien, die den Sulfatanteil des Cal-
care cavernoso und des in den Evaporitlinsen der Filladi di Boccheggiano
enthaltenen Anhydrits zu Sulfid reduzieren. Das produzierte Sulfid
fällt in situ die Metallionen und führt so zu schichtgebundenen Lagerstät-
ten. Durch die weitersteigenden Temperaturen werden die entstandenen Lager-
stätten teilweise remobilisiert.

Die Kupferlagerstätten werden genetisch primär dem Ophiolitlagerstättentyp
Troodos zugeordnet, im Vergleich zu den Lagerstätten Liguriens wurden sie
jedoch hydrothermal überprägt. Dabei entstand in einigen Fällen eine rela-
tive Anreicherung des Kupfers, bisweilen wurden jedoch auch ursprüngliche
Lagerstätten zerstört.

Ein Modell erläutert abschließend die Zonierung der Lagerstätten der Toskana
und deren zeitliche Dynamik.



A) Einleitung

Die Toskana ist spätestens seit etruskischer Zeit für ihren Reichtum an Bodenschätzen bekannt. Der Abbau von Erzlagerstätten in dieser Zeit ist vielerorts nachgewiesen. Nach dem Niedergang der etruskischen Kultur wurde der Bergbau von den Römern verboten und setzte erst im späten Mittelalter wieder ein. Neben Salz-, Alabaster- und einigen Braunkohlevorkommen gibt es folgende Erzlagerstätten:

1. Hydrothermale Mischsulfid-Ganglagerstätten
2. Antimon-Quecksilberlagerstätten
3. Massive Eisensulfidlagerstätten
4. Kupferlagerstätten in den Ophioliten
5. Maganlagerstätten in den Radiolariten

Innerhalb einer Reihe von Studien, die vom Institut für Allgemeine und Angewandte Geologie der Universität München durchgeführt wurden, befaßte sich N. Neumann (1979) mit der Entstehung und Verbreitung der Hg-Sb-Lagerstätten. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Genese der Eisensulfid- und Kupferlagerstätten.

Die Lage des Arbeitsgebietes ist aus Abb. 1 ersichtlich.



Abb. 1: Lage des Arbeitsgebietes

I. Problemstellung

Bei den Eisenlagerstätten handelt es sich um eine Reihe schichtgebundener Vorkommen, die meist hoch heute im Abbau stehen. Die Schichtgebundenheit bezieht sich auf eine Formation des kristallinen Basements, die Filladi di Boccheggiano, bzw. deren Kontakt zu den hangenden Calcare cavernoso.

Die Altersstellung der Filladi ist umstritten und damit ist auch die Natur des Kontaktes zum Calcare cavernoso unklar. Deutlich hingegen scheint die Bindung an sulfatführende Gesteine: Entweder an die Evaporithorizonte innerhalb der Filladi oder an den Sulfatanteil des Calcare cavernoso.

Die Kupferlagerstätten in den Ophioliten liegen in Gesteinen der Ligurischen Decke und können innerhalb der Ophiolitkomplexe verschiedene Positionen einnehmen. Bei ihnen drängt sich der Vergleich mit den massiven Sulfidlagerstätten der verschiedenen Ophiolitkörper wie z.B. Troodos oder auch Ligurien auf; wobei jedoch einige deutliche Unterschiede ins Auge fallen.

Bereits in der Arbeit von Neumann (1979) wurde deutlich, daß der subrezente Magmatismus der Toskana eine entscheidende Rolle bei der Bildung der Sb-Hg-Lagerstätten spielt.

Ob dies auch für die Genese der Eisen- und Kupferlagerstätten gilt, ist eine wichtige Grundfrage dieser Arbeit.

Bei den Eisenlagerstätten sollten folgende Fragen beantwortet werden:

1. Sind die Lagerstätten wirklich schichtgebunden?
2. Ist ihre Bildung als synsedimentär einzustufen?
3. Haben bei ihrer Bildung Bakterien mitgewirkt?
4. Woher stammt der Erzinhalt?
5. Wie hat sich der junge Magmatismus auf diese Lagerstätten ausgewirkt?

Die Kupferlagerstätten sollten auf ihre Ähnlichkeit zum Troodos-Typ hin untersucht werden.

Die Arbeit ist Bestandteil einer Serie von Studien, die ein Gesamtgenesemodell der Lagerstätten der Toskana zum Ziel hat.

II. Aufbau der Arbeit

Da in vorausgegangenen Arbeiten dieser Untersuchungsreihe (Schechtel 1976, Dieterle 1978, Ostermann 1979, Freisl 1979, Kriesch 1979, Saage 1979, v. Plehwe

1979, Neumann (1979) die regionale Geologie bereits eingehend erläutert wurde und darüber hinaus dieses Gebiet in der internationalen Literatur steter Gegenstand von Veröffentlichungen ist, wird hier nur eine geologische Übersicht gegeben und für weitere Informationen auf die Literatur verwiesen.

Zur allgemeinen Geologie des nördlichen Apennin geben Abbate et al. (1970b), speziell für die südliche Toskana Giannini et al. (1971) einen guten Überblick.

Mit der tektonischen Entwicklung Gesamtitaliens befassen sich Dallan Nardi und Nardi (1975), mehr regional bezogene Beiträge finden sich bei Reutter und Groscurth (1978) und Giannini et al. (1975).

Die verschiedenen Sedimentationsräume beschreiben Abbate et al. (1970c) als Gesamtkonzept. Abbate und Sagri (1970) befassen sich mit der Eugeosynklinale; eng verbunden damit sind Untersuchungen von Abbate et al. (1970a) über Olistostrome und Olistolithen. Die miogeosynklinale Sedimentation wird, recht ausführlich und gut gegliedert, von Bortolotti et al. (1970) dargestellt; im selben Band beschreiben Sestini et al. die spätgeosynklinale (1970a) und die postgeosynklinale Sedimentation.

Ein Überblick über die Magmenentwicklung Gesamtitaliens findet sich bei Marinelli (1975), wiederum mehr regional bezogen ist die Arbeit von Bortolotti und Passerini (1970).

Die Stratigraphie des Paläozoikums, die für diese Arbeit von Bedeutung ist, wurde in jüngerer Zeit von den italienischen Geologen besonders intensiv untersucht; von der Vielzahl der vor kurzem erschienenen Arbeiten seien hier nur einige erwähnt.

Bis vor kurzem bildeten sich zwei Modelle heraus, deren jeweilige Vertreter die Pisaner und die Sieneser Forschergruppen sind. Hauptstreitpunkt ist dabei die Boccheggiano Formation, die von der Pisaner Schule als Devon oder älter eingestuft wird, von den Sienesern jedoch als permisch gedeutet wird. Die wichtigsten Arbeiten zu diesem Problem von der Pisaner Gruppe sind: Bagnoli et al. (1978) und Bagnoli et al. (1979).

Den Sieneser Standpunkt vertreten Azzaro et al. (1976) und Coccozza et al. (1978). In jüngster Zeit scheint sich jedoch eine Annäherung der Standpunkte dahingehend abzuzeichnen, daß die Sieneser Gruppe das Pisaner System akzeptiert (Coccozza, pers. Gespräch 1980).

Basierend auf dem Pisaner Modell wurden auch die massiven Pyritlagerstätten bearbeitet (Gianelli und Puxeddu, 1979), diese Arbeit ist für die vorliegende Dissertation von besonderer Bedeutung.

Eine Einführung in das jeweilige spezielle Problem wird ebenso gegeben wie einige neue Interpretationen der geologischen Entwicklung bezüglich ihres Einflusses auf die Lagerstättenbildung.

Nach der Diskussion der beiden Lagerstättentypen folgt eine Interpretation der Lagerstättenbildung als Konsequenz der geotektonischen Entwicklung.

III. Geologische Übersicht

Die geologische Entwicklung der Toskana ist nachweisbar von zwei orogenen Zyklen dominiert, deren erster als herzynisch eingestuft wird und zur Bildung des kristallinen Basements geführt hat.

Der zweite, alpidische hat ein komplizierteres, durch weiträumige Deckenüberschiebungen gekennzeichnetes Gebirge hinterlassen, das nach Abschluß der lateralen Bewegungen durch Bruchtektonik in ein Horst-Graben-System zerlegt wurde. Die Gräben wurden während des Tertiärs mit neoautochthonen Sedimenten gefüllt (Abb. 2). Seit etwa 7 Millionen Jahren erfaßt von SW her eine magmatische Phase die Toskana und hat vor etwa 500.000 Jahren den Monte Amiata gebildet.

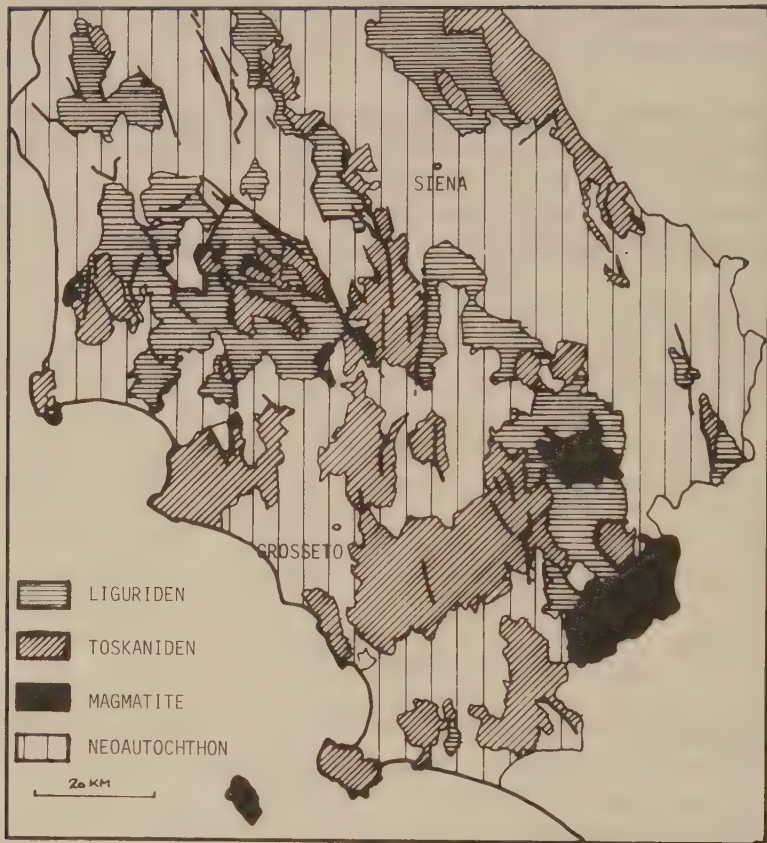


Abb. 2: Tektonische Übersicht (nach Giannini et al. 1971)

Neoautochthon:

Lagunäre Sedimente

Miozän bis Pliozän

Ligurische Decke: Eugeosynklinale Fazies

Formazione di Lanciaia

Flysch

Tertiär

Argille e Palombini

Calpionellenkalk

Kieselschiefer

Kreide

Diabas

Gabbro

Jura

Serpentinit

Subligurische Decke:

Argille e Calcari

Obere (?) Kreide

Toskanische Serie:

Macigno Sandstein

Nummulitenkalk

Tertiär

Scaglia Rossa

Maiolica

Kreide

Kieselschiefer

Posidonomya Mergel

Massenkalk

Jura

Aviculachichten

Calcare Cavernoso

Grezzoni

Trias

Formazione di Tocchi

Verrucano

Toskanisches Permokarbon

Karbon-Perm

Toskanisches Kristallin

Silur (?) Devon (?)

Tafel I: Stratigraphische Gliederung der Tektonischen Einheiten

Die Verteilung der tertiären Magmatite des Arbeitsgebietes ist aus Abb. 3 ersichtlich. Die Altersdatierungen deuten auf das Fortschreiten einer magmatischen Front von WSW nach ENE hin:

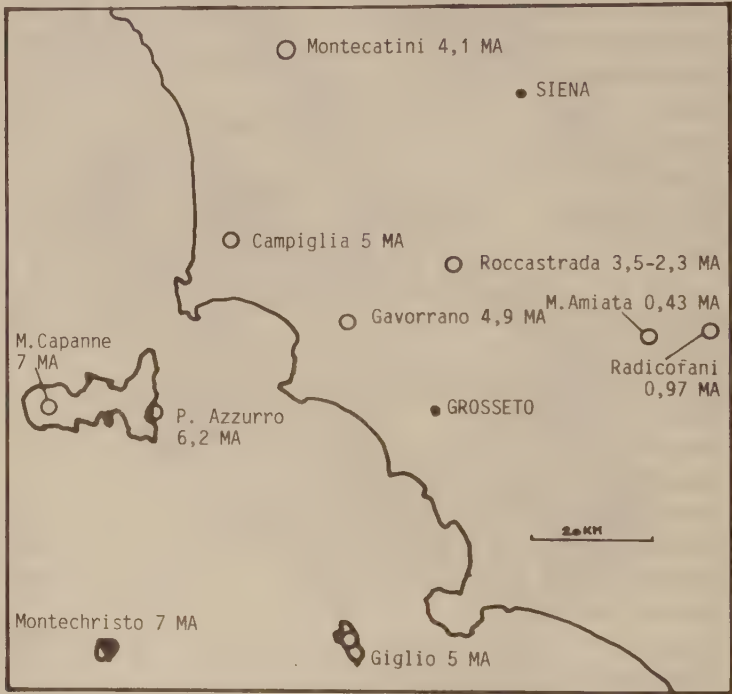


Abb. 3: Tertiäre Magmatite in der südlichen Toskana mit deren Altersangaben

Montechristo	7	MA	(Borsi et al. 1967)
Elba (M. Capanne)	7	MA	(Ferrara et al. 1961)
(P. Azzurro)	6,2	MA	(Borsi and Ferrara 1971)
Giglio	5	MA	(Borsi et al. 1967)
Campiglia	5	MA	(Borsi et al. 1967)
Gavorrano	4,9	MA	(Borsi et al. 1967)
Montecatini	4,1	MA	(Borsi et al. 1967)
Roccastrada	3,5-2,3	MA	(Borsi et al. 1965)
Radicofani	0,97	MA	(Barberi et al. 1971)
Monte Amiata	0,43	MA	(Everden and Curtis 1965)

Durch die zahlreichen Bohrungen in diesem Gebiet ist ein sehr steiler Temperaturgradient belegt. In einem dreidimensionalen Modell ergeben sich dabei Aufwölbungen der Isograden an Stellen, an denen das Magma bis zur oder nahe an die Oberfläche vorgedrungen ist. Diese oberflächennahen Körper haben jedoch nur sehr kleine Kontakthöfe. (Gavorrano, Dallegno et al., 1979; Campiglia, Corsini et al. 1979).

Es sei hier angemerkt, daß das vorliegende System nicht unumstritten ist, da zum Einen das Deckensystem sukzessive verschiedene Interpretationen erfuhr, zum Anderen die italienischen Geologen im paläozoischen Kristallin momentan sehr intensiv arbeiten und eine Fülle neuer Daten publizieren.

In Kapitel B II folgt eine genauere Gliederung des Kristallins, sowie eine kurze Diskussion der damit verbundenen Probleme.

B) Fe-Lagerstätten

I. Einführung

Die Eisensulfidlagerstätten des Arbeitsgebietes befinden sich ausschließlich in der Toskanaserie und infolgedessen in den jeweiligen Horstpositionen. Einen Überblick über die geographische Verteilung der Mineralisationen innerhalb des Horst-Grabensystems gibt Abb. 4.

Von den gezeigten Lagerstätten befinden sich Gavorrano, Niccioleta und Boccheggiano (Campiano) noch im Abbau. Neben den gezeigten Lagerstätten ist eine Reihe kleinerer sulfidführender Mineralisationen bekannt, die jedoch der mangelnden Kenntnis der jeweiligen Situation wegen nicht zur Diskussion herangezogen wurden.

Die Aufbereitung des gewonnenen Materials erfolgt in Follonica. Hier wird das Erz hauptsächlich zur Herstellung von Schwefelsäure verwandt; eine Verwertung der Nebenbestandteile Kupfer, Zink und Blei wird erst seit jüngster Zeit angestrebt.

II. Stratigraphie des Paläozoikums

Wie bereits erwähnt liegt ein Teil der untersuchten Lagerstätten im Toskanischen Kristallin, dessen Stratigraphie deshalb hier noch einmal genauer dargestellt werden soll.

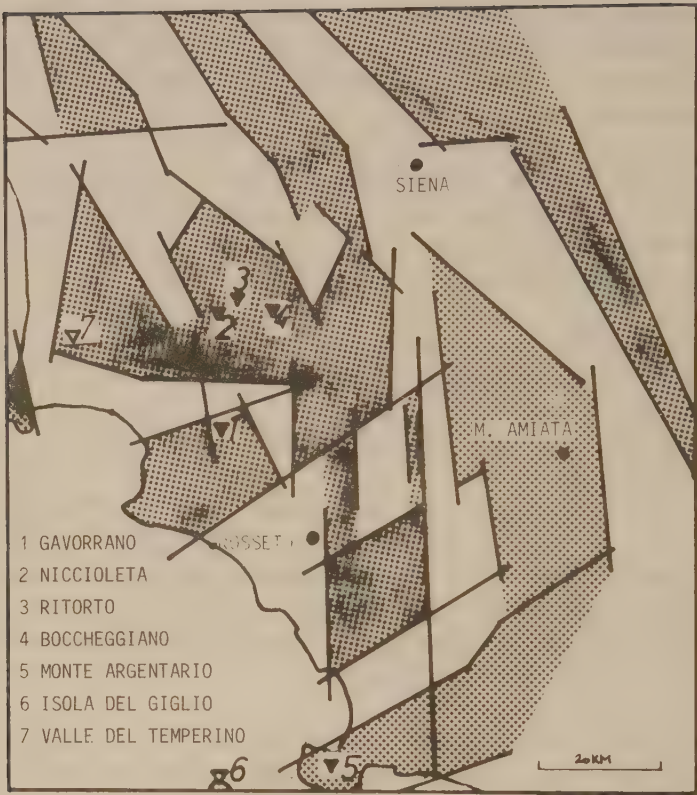


Abb. 4: Hochstrukturen (gerastert) des Arbeitsgebietes und die darin enthaltenen Lagerstätten. (nach Giannini et al. 1971)

Eine Schlüsselstellung nimmt hier die Boccheggiano Formation ein (Bagnoli et al. 1979), da sie einerseits wirtschaftlich interessante Vorkommen enthält, andererseits bisher jedoch nicht sicher datierbar und allenfalls aufgrund lithologischer und fazieller Vergleiche einzuordnen ist.

Hier muß erwähnt werden, daß in der Diskussion um die Stratigraphie der kristallinen Serien zwei Hauptmodelle gegenübergestellt werden. Bagnoli et al. (1978) und Bagnoli et al. (1979) haben aufgrund von petrographischen und tektonischen Überlegungen devonisches oder silurisches Alter für die Filladi di

Boccheggiano vorgeschlagen. Dieses Modell wird durch einen Fossilfund (Bagnoli & Gongiorgi, 1979) gestützt.

Coccozza et al. (1978) nahmen aufgrund paläogeographischer und paläoklimatischer Studien (Coccozza & Vai, 1978) sowie struktureller Überlegungen permisches Alter für die Filladi di Boccheggiano an, neigen jedoch inzwischen auch zu einer älteren Einstufung (Coccozza, persönl. Gespräch, 1980).

Die Arbeit stützt sich im folgenden auf das Modell von Bagnoli et al. (1979), obwohl die Möglichkeit einer alternativen Interpretation nicht stichhaltig widerlegt werden kann.

Durch offenbar sehr kleinräumige Sedimentation ist ein lateraler Vergleich der paläozoischen Serien schwierig, zumal sie nur lokal und da meist auch nur unzureichend aufgeschlossen sind. Andererseits sind durch zahlreiche Bohrungen der staatlichen Elektrizitätsgesellschaft ENEL (für die Gewinnung geothermischer Energie), sowie metall-prospektierender Firmen weitgehende Erkenntnisse über den Untergrund erarbeitet worden. So sind einige Formationen, die in den Pisaner Bergen oder in den Apuaner Alpen aufgeschlossen sind, in der südlichen Toskana nicht oder nur in Bohrungen identifiziert worden, z.B. die tiefste bisher erfaßte Einheit, die Glimmerschiefer.

Vermutlich ist also die Boccheggiano Formation die älteste der in der südlichen Toskana aufgeschlossenen Serien.

Hauptgruppe I Toskanisches Permo-Karbon

Gruppe I:	Castelnuovo Sandstein	Oberperm (?)
	Rote Porphyre	Perm-Trias (?)
	Asciano Brekzie und Konglomerat	Perm-Trias (?)
Gruppe II:	San Lorenzo Schiefer	Westfal-Unterperm
	Iano Schiefer und Sandstein	Stephan
	Rio Marina Formation	Stephan-Unterperm
	Argentario Sandstein	Karbon-Perm (?)
Gruppe III:	Farma Formation	Oberkarbon (Westphal)
	Carpineta Formation	Unter-Oberkarbon (Namur-Westphal)

Hauptgruppe II Toskanisches Kristallin

Buti Gruppe	Devon
Boccheggiano Gruppe	Devon (?)
Glimmerschiefer Gruppe	(?)

Aufgrund paläogeographischer Überlegungen (Morel and Irving, 1978) werden die Evaporite der Boccheggiano und Rio Risanguino Formationen in die regionale Silur-Devon-Evaporitphase gestellt, wobei der Chemismus der in der Boccheggiano-Formation enthaltenen Metabasalte sowie die fazielle Entwicklung der Sedimente auf ein Rift-Becken hinweisen. Neben lithologischen und faziellen Ähnlichkeiten weisen beide Formationen präalpidische Deformation und Metamorphose auf. Deshalb muß ein prä-permisches Alter für die Boccheggiano Formation angenommen werden; die oben genannten Argumente sprechen für eine ähnliche zeitliche Einstufung wie für die Rio Risanguino Formation, die durch Fossilfunde als Devon bestimmt worden ist (Bagnoli et al., 1979; Bagnoli und Tongiorgi, 1979).

Das gesamte Toskanische Kristallin wurde deformiert und metamorphisiert (sudetische Phase) bevor die Sedimentation der Carpineta und Farma Formationen einsetzte. Die Interpretation der Farma Formation als Flysch wäre demnach synasturisch, während die San Lorenzo Schiefer den Beginn der postherzynischen Molasse markieren (Bagnoli et al. 1979).

III. Beschreibung des Lagerstättentyps

Hier sollen zunächst die für die Lagerstättenbildung wichtigsten Einheiten, der Calcare cavernoso und die Filladi di Boccheggiano kurz charakterisiert werden.

Der in Aufschlüssen anstehende Calcare cavernoso ist das Oberflächenäquivalent der aus Bohrungen bekannten Formazione evaporitica, die im wesentlichen aus einer karbonatisch-sulfatischen Abfolge besteht. Der Faziesbereich ist als lagunär bis flachmarin einzustufen. (Ausführliche Darstellung siehe Passeri, 1975). Die jetzige lithologische Erscheinungsform ist das Resultat von sedimentären, früh- und spätdiagenetischen Ereignissen, während derer der primäre Gips durch Anhydrit ersetzt wurde. Dabei trat eine Volumensveränderung ein, die in oberflächennahen Positionen durch Wasserzufuhr und Rückumwandlung in Gips wieder umgekehrt ablief. Diese Volumensänderung führte zusammen mit den tektonischen Ereignissen zu der weitverbreiteten Brekzierung des Calcare cavernoso. Der enthaltene Gips ist bei dem in Aufschlüssen sichtbaren Gestein bereits gelöst und führt so zu dem typischen cavernösen Dolomit, der nur geringe Anteile an Kalzit führt.

Vom Liegenden, meist dem Verrucano, bildet lokal die Formazione di Tocchi von den sandig-tonigen Gesteinen des Verrucano den Übergang zu den Evaporiten. Wie jedoch die Grubenpläne zeigen, ist in den lagerstättenhöffigen Gebieten kein Verrucano s.s. anzutreffen. Hier überlagert der Calcare cavernoso direkt die Filladi di Boccheggiano, wobei dieser Kontakt verschiedene Interpretationen erfuhr. Trevisan (1955) und Vighi (1966) deuteten ihn sedimentär, Coccozza et al. (1974) beschreiben eine Diskordanz zwischen den Filladi di Boccheggiano und dem Calcare cavernoso. Gianelli und Puxeddu (1978) nehmen aufgrund textueller Untersuchungen eine Überschiebungsbahn zwischen den beiden Einheiten an.

Die Filladi di Boccheggiano bestehen aus einer Wechsellagerung von Phylliten und Quarziten, in die bisweilen recht mächtige Linsen evaporitischer Gesteine, vorwiegend Kalzit, Dolomit und Anhydrit eingelagert sind. Daneben treten untergeordnet Metabasite, sowie Chlorit- und Graphitschiefer auf. Als sedimentären Faziesbereich nehmen Bagnoli et al. (1978) ein marines Evaporitbecken mit vulkanischem Einfluß an.

Neben der paläozoischen Stratigraphie spielen der tertiäre Magmatismus und die gleichzeitig damit ablaufende Bruchtektonik eine entscheidende Rolle bei der Lagerstättenbildung. Im vorangegangenen Kapitel wurde auf den Magmatismus bereits kurz eingegangen. Die Bruchtektonik war schon vor der magmatischen Phase angelegt; wie die tektonischen Kontakte einiger Intrusionen zeigen, überdauerte die Bruchtektonik auch den Magmatismus.

Die synthetischen Störungen, die die Horste begrenzen, sind bevorzugte Bahnen für vulkanische Aktivität, wie z.B. in Montecatini, Orciatico und Roccastrada, während die Plutone zur Aufheizung der Horste insgesamt beitragen. Gleichzeitig werden die Tröge während des Miozäns und Pliozäns mit marin-lagunären Sedimenten gefüllt.

Die Bilanz des Wasserdampfaustrittes, bezogen auf den Wassergehalt saurer Magmatite (Neumann, 1980) zeigt, daß magmatische Wässer hier bei weitem nicht ausreichen, um die entwichenen Wassermengen zu liefern. Panchini et al. (1974) kommen durch Isotopenuntersuchungen zu dem Ergebnis, daß ein großer Teil des austretenden Wassers meteorischer Herkunft ist. Schematisiert soll Abbildung 5 ein Bild des Konvektionszellensystems der südlichen Toskana geben.

Gegenstand dieser Arbeit sind die massiven Pyrit-Mineralisationen des toskanischen Festlandes, die sich in folgenden tektonisch-stratigraphischen Positionen befinden:

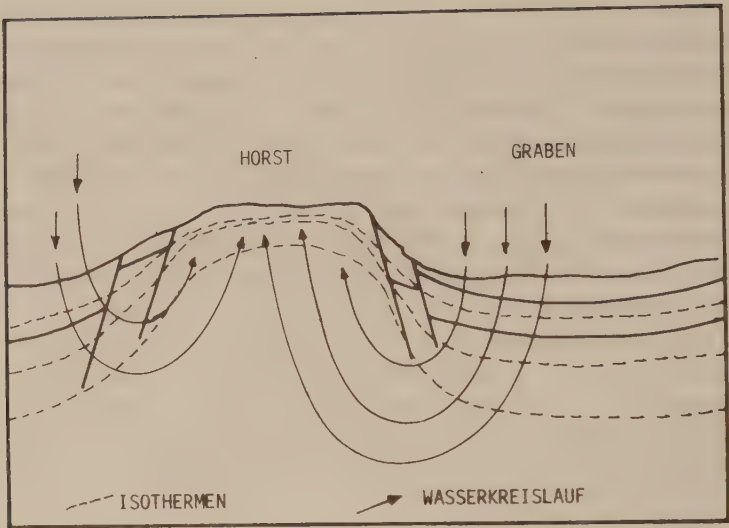


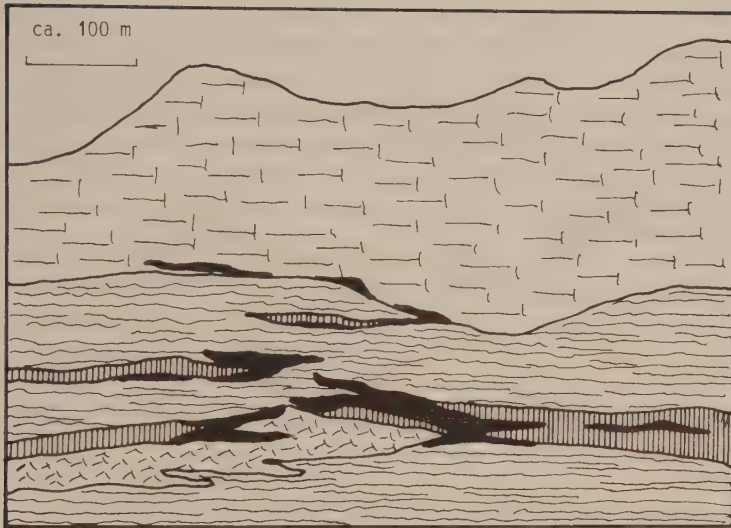
Abb. 5: Konvektionszellensystem (schematisiert)

- a) in den Filladi di Boccheggiano, hierbei besonders an die Evaporitlinsen gebunden, z.B. Niccioleta, Abb. 6
- b) am Kontakt Filladi / Calcare cavernoso, z.B. Boccheggiano, Abb. 7
- c) entlang alpidischer Störungen in den genannten oder im Hangenden der folgenden Einheiten, z.B. Ritorto, Abb. 8.

zu a): Die Evaporitlinsen in den Filladi di Boccheggiano häufen sich gegen das Hangende zu, während in den tieferen Bereichen nur dünne Bänder von Anhydrit in geringer Zahl anzutreffen sind. Neben den massiven Sulfidlagerstätten im oberen Teil der Filladi finden sich in allen Bereichen einzelne oder disseminierte Pyrite.

zu b): Der umstrittenen Art des Kontaktes wegen gelten die in Abb. 7 und 9 dargestellten Störungen als diskutierbar.

Die Vererzung zeigt meist einen scharfen Kontakt zu den Filladi, während zum Calcare cavernoso hin oft graduelle Übergänge festzustellen sind.



- | | | | |
|---|---------------------|---|----------|
|  | CALCARE CAVERNOSO |  | EVAPORIT |
|  | PYRIT |  | FLYSCH |
|  | FILLADI |  | MAGMATIT |
|  | SKARNMINERALISATION | | |

Abb. 6: Lagerstätte Niccioleta, Längsschnitt (N-S). schematisiert
nach Arisi Rota & Vighi (1971)

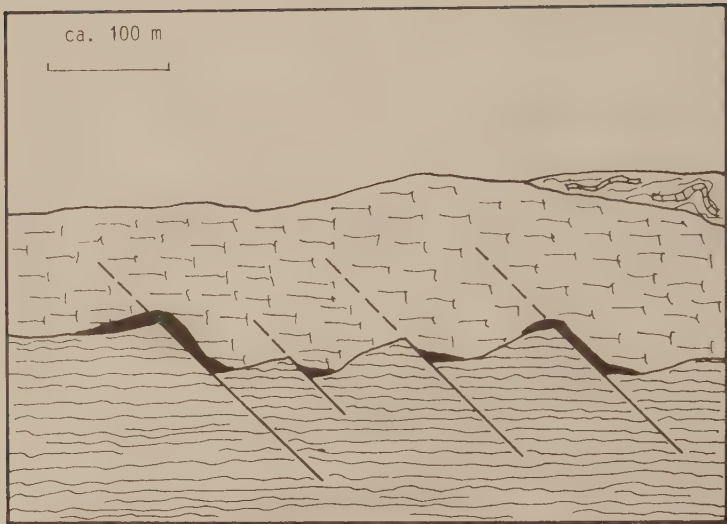


Abb. 7: Lagerstätte Boccheggiano schematisiert, nach Arisi Rota & Vighi (1971). Legende siehe Abb.6.

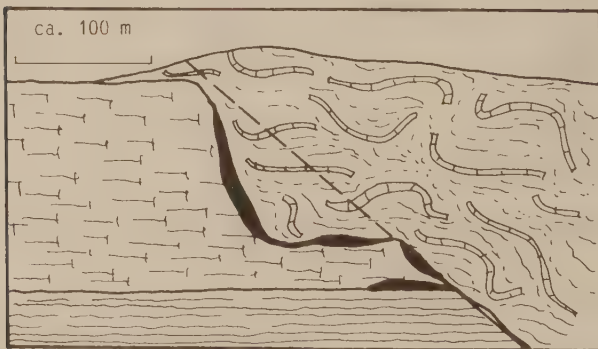


Abb. 8: Lagerstätte Ritorto an der Faglia di Boccheggiano, schematisiert, nach Arisi Rota & Vighi (1971). Legende siehe Abb.6.

IV. Überlegungen zur synsedimentären Pyritbildung

Pyrit ist als synsedimentäres Mineral im reduzierenden Milieu weitverbreitet. Die Bildung kann entweder primär durch chemische Fällung (wie z.B. im Roten Meer) oder sekundär im Sedimentschlamm durch bakterielle Reduktion ablaufen. Praktisch überall in den Filladi di Boccheggiano sind einzelne oder disseminierte synsedimentäre Pyrite weitverbreitet.

Ihre synsedimentäre, präorogene Bildung ist durch Streckungshöfe, die eine Rotation während der Metamorphose anzeigen, verdeutlicht (Gianelli und Puxeddu, 1978). Auch die S-Isotopenzusammensetzung (siehe Kap. VIII) weist auf einen sedimentären Ursprung hin.

Die synsedimentäre Bildung der massiven Pyritlagerstätten wird jedoch aus folgenden Gründen abgelehnt:

1. Der textuelle Verband

In den massiven Erzen läßt sich auch im Kleinbereich oder randlich keinerlei stratiforme Textur feststellen. Die Vererzung füllt die Evaporitlinsen, an die sie vorherrschend gebunden ist, lateral meist nicht voll aus. Innerhalb des massiven Erzes finden sich selten Reste des Nebengesteins, wie z.B. im Roten Meer ständig zu beobachten. Die normale Sedimentation hätte also zu dieser Zeit ausgesetzt haben müssen, was aber bei ähnlichen, jedoch unbestritten synsedimentären Bildungen nicht zu beobachten ist.

2. Sedimentär-fazielle Überlegungen

Zur Bildung von Pyrit ist ein reduzierendes Milieu erforderlich. Evaporitähnliche Gesteine sind auch in Tiefseeablagerungen, z.B. im Roten Meer bekannt, hier jedoch an folgende besondere Voraussetzungen gebunden (Bäcker und Richter, 1973):

- 1) Ältere Evaporite, deren Mineralinhalt ausgelaugt und für die zu bildenden "Evaporite" herangezogen werden kann,
- 2) Vulkanische Gasexhalationen, die Metallionen und die nötige hohe Temperatur antransportieren.

In einem dem Roten Meer ähnlichen Sedimentationsraum geht neben der Evaporit-sedimentation die normale Sedimentation weiter, die Evaporite der Filladi di Boccheggiano sind oft jedoch über mehrere m der stratigraphischen Folge hinweg sehr rein.

Jenks (1975) hat versucht, den Sedimentationsraum der Filladi di Boccheggiano mit einem von Schmalz (1969) vorgeschlagenen Modell zu erklären. Danach können sich ähnlich wie im Roten Meer in einem weiträumigen Tiefseebecken Dichteunterschiede einstellen, die über eine Hypersalinität zur Salzausfällung führen. Dieses Modell soll einige der problematischen Aspekte der konventionellen Evaporitbildungstheorie, wie die Mächtigkeit der Salzablagerungen und der damit verbundenen Senkungsrate, besser erklären. Im Falle der Filladi di Boccheggiano ist dieses Modell wohl kaum nützlich, da die oben genannten Mächtigkeiten hier nicht auftreten und die vielen einzelnen Evaporitlinsen eher auf eine kleinräumige Sedimentation hinweisen.

Der Bildungsraum der Filladi di Boccheggiano kann wohl als relativ flache Fazies verstanden werden, innerhalb derer sich wegen des Reliefs Becken mit mehr euxinischem Milieu und Rücken mit Karbonat- und Anhydritwällen ausbilden, wie in einem Modell von Fürchtbauer und Müller (1977) vorgeschlagen.

3. Die verschiedenen stratigraphischen Positionen

Während die synsedimentäre Genese der Pyrite in den Evaporiten der Filladi di Boccheggiano, wenn auch schwierig erklärbar, aber doch möglich ist (Jenks, 1975), so sind die Pyritanhäufungen am Kontakt Filladi/Calcare cavernoso synsedimentär nicht erklärbar, wenn man, wie durch die Arbeiten von Bagnoli et al. (1979) naheliegend, einen tektonischen Kontakt zwischen den beiden Einheiten annimmt.

Dies würde ja bedeuten, daß in den Lagerstätten, in denen Vererzungen sowohl in den Filladi di Boccheggiano als auch im darüberliegenden Kontakt zu finden sind, die beiden Mineralisationen bei der Deckenüberschiebung zufällig in dieselbe Position kamen.

4. Die S-Isotopenzusammensetzung

Die S-Isotopenzusammensetzung der massiven Sulfidlagerstätten unterscheidet sich deutlich von der der synsedimentären Pyrite in den Filladi di Boccheggiano und erfordert somit auch eine abweichende Genese (siehe Kapitel S-Isotopenuntersuchungen).

Somit ergibt sich also für die Lagerstätten eine deutlich schichtgebundene Position, eine synsedimentäre Entstehung ist jedoch abzulehnen.

V. Vorausgegangene Arbeiten

Aufgrund ihrer langen Bergbaugeschichte sowie ihrer Bedeutung wegen waren die toskanischen Kieslagerstätten Gegenstand vieler Studien, von denen hier nur einige erwähnt werden sollen. Lotti hat eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht (1886, 1901, 1909, 1910, 1928, 1930) in denen er eine hydrothermale Genese vorschlug. Quelle des Erzinhaltess war dabei der weitverbreitete Magmatismus der südlichen Toskana. Diese epigenetische Interpretation wurde mit geringen Abwandlungen u.a. von Trefzger (1954), Arisi Rota & Vighi (1971), Dessau et al. (1972), Dessau, Leonardelli und Vighi (1975).

Mit der Reinterpretation vieler Lagerstätten als schichtgebunden wurden auch die Eisensulfidlagerstätten der Toskana neu gedeutet. Bodechtel (1965), Arnold (1973), Natale (1974), Zuffardi (1974), Jenks (1975), Tanelli (1977), Dallegno et al. (1979), Gianelli & Puxeddu (1978) und Cortecchi (1979) vertraten die syngenetische Entstehung, wobei alle eine teilweise Remobilisation, besonders in Fällen wie Gavorrano akzeptierten.

Die Hauptargumente der Epigenetiker waren die Verdrängung von Karbonaten am Kontakt Filladi/Calcare cavernoso, die Mineralisation entlang von Gängen, sowie die mit den Erzen verbundenen Skarnminerale.

Die Syngenetiker stützten sich auf die Schichtgebundenheit der meisten Mineralisationen, gelegentliche sedimentäre Gefüge, Tieftemperaturerscheinungen in den Pyriten sowie die Pseudomorphose von Magnetit nach Hämatit. Die ebenso deutlichen Hochtemperaturerscheinungen und nicht schichtgebundene Platznahme wurden dabei auf die tertiäre kontaktmetamorphe Überprägung zurückgeführt.

VI. Die einzelnen Lagerstätten

I. Niccioleta

Die Filladi di Boccheggiano bilden hier eine Aufwölbung unter einer dünnen Abdeckung von Calcare cavernoso. Ein Teil der Vererzung ist an die Evaporitlinsen der Filladi gebunden, während weitere Erzkörper am Kontakt Filladi/Calcare cavernoso anzutreffen sind. Abb. 9 zeigt einen Schnitt durch die Gewölbestruktur in Niccioleta und einige der oben erwähnten Störungen an der Ostflanke. Das in dieser Position gewonnene Erz unterscheidet sich durch geringe Gehalte von Pb, Cu und Zn von Erz innerhalb der Filladi, das von praktisch reinem Pyrit gebildet

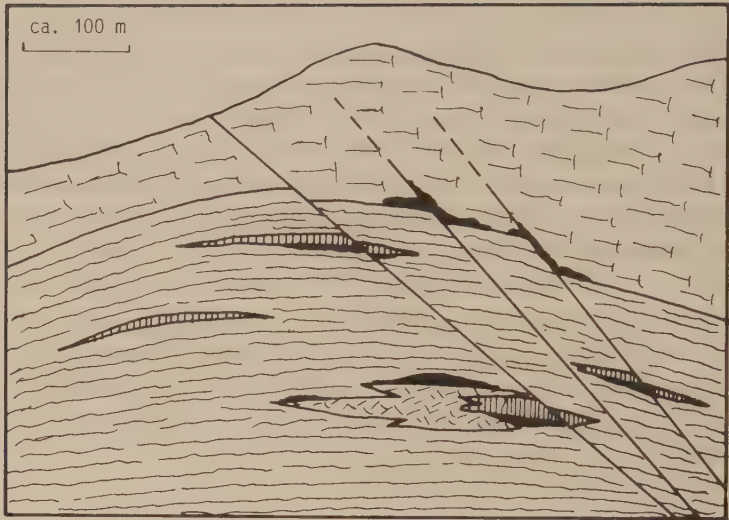


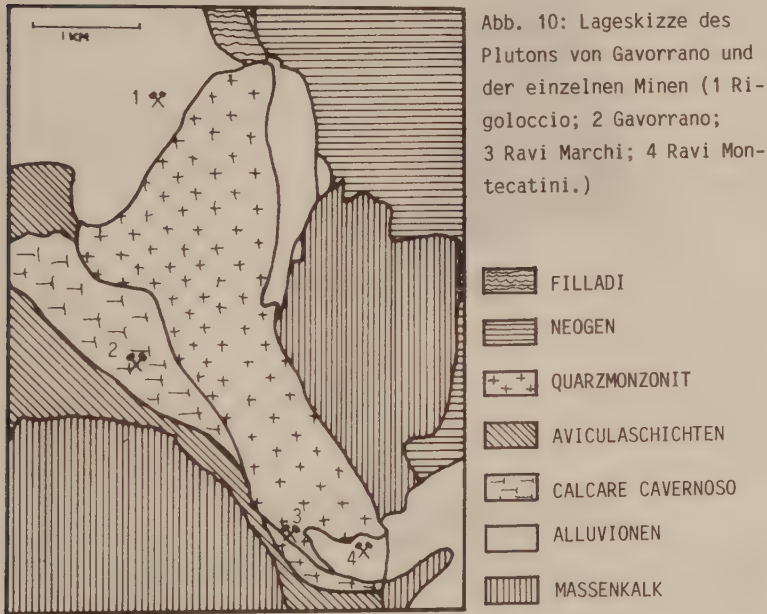
Abb. 9: Lagerstätte Niccioleta, Querschnitt (N-S), schematisiert, nach Arisi Rota & Vighi (1971). Legende siehe Abb. 6.

wird. Das massive Erz ist hier strikt an die Anhydritlinsen gebunden und liegt innerhalb dieser ohne sichtliche Bindung an sedimentäre Strukturen vor. Mit zunehmender Teufe werden Skarnminerale immer weiter verbreitet.

II. Gavorrano

Gavorrano ist als Gebiet mit mehreren Minen zu verstehen (Gavorrano, Rigoloccio, Ravi), die alle an dieselbe Intrusion eines Quarzmonzonits gebunden sind (Abb. 10). Als repräsentativer Schnitt kann Abb. 11 betrachtet werden, die mit kleinen Abweichungen für die gesamte Situation gilt. Die Vererzung liegt zwischen Intrusivkörper und Calcare cavernoso, unterlagert von den Filladi, wobei der Kontakt Magmatit/Calcare cavernoso tektonisch ausgeprägt ist (siehe Abb. 12). Die N-S verlaufenden Störungen verdeutlichen hier die Horstposition. Im Gebiet von Gavorrano sind in den Filladi keine Evaporite bekannt. Die Anzeichen von Kontaktmetamorphose in den die Intrusion umgebenden Gesteinen sind äußerst begrenzt (bis max. ca. 10 m, Dallegno et al., 1979).

Metasomatische Relikte konnten ebenfalls nur in direkter Nähe des Intrusionskörpers gefunden werden. Mineralogische Untersuchungen von Dallegno et al. (1979) weisen auf eine komplexe Genese hin, wobei zumindest ein Teil des Erzes remobilisiert zu sein scheint. Der scharfe Kontakt zu den Filladi weist auf eine primär stratiforme Bildung des Erzkörpers hin.



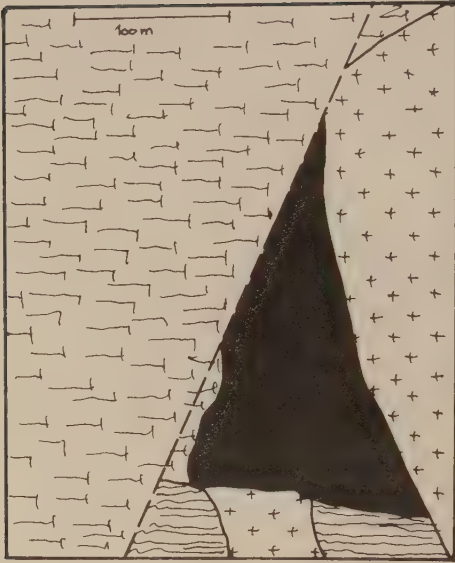


Abb. 11: Gavorrano, Schnitt,
Lage des Erzkörpers
am Pluton, nach
Arisi Rota & Vighi
(1971). Legende
siehe Abb. 6.

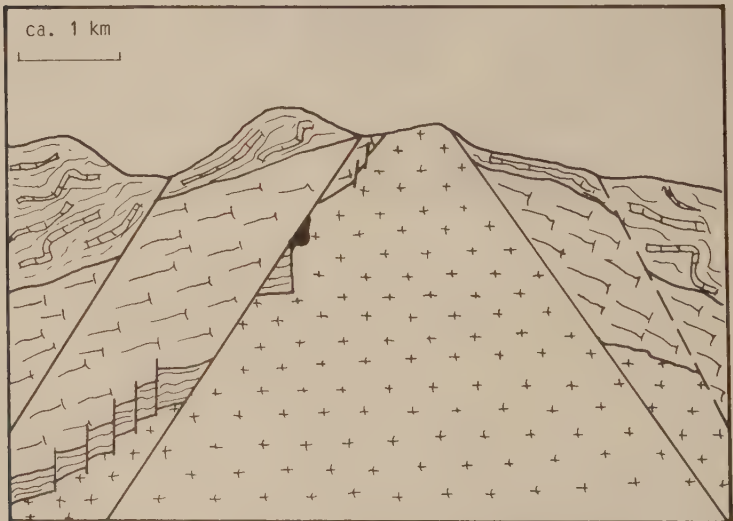


Abb. 12: Gavorrano, Schnitt, Horstposition der Lagerstätte; nach Arisi Rota
& Vighi (1971). Legende siehe Abb. 6.

III. Boccheggiano

Während die große Störung von Boccheggiano (Faglia di Boccheggiano) eine Mischsulfid-Gangvererzung mit Quarz als typischer Gangart aufweist, tritt in einiger Entfernung am Kontakt Filladi/Calcare cavernoso eine Pyritvererzung auf, die, ähnlich Niccioleta, an kleine Störungen gebunden ist (siehe Abb. 8). Daneben befinden sich, wiederum analog Niccioleta, weitere Erzkörper tiefer in den Filladi di Boccheggiano, die ebenfalls an Evaporitlinsen gebunden sind (Abb. 13). Die Vererzung erstreckt sich insgesamt über eine Entfernung von ca. 5 km. Die Zusammensetzung des Erzes der beiden genannten Positionen ist nicht zu unterscheiden, insgesamt ist die strukturelle und mineralogische Situation sehr ähnlich der in Niccioleta.

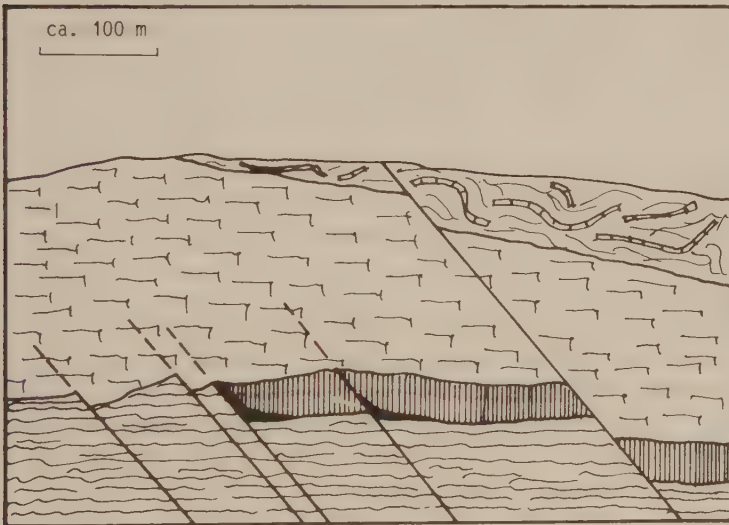


Abb. 13: Boccheggiano, Erzkörper in den Evaporiten der Filladi, schematisiert, nach Arisi Rota & Vighi (1971). Legende siehe Abb. 6.

Die Grube Campiano im Gebiet von Boccheggiano weist einige Besonderheiten auf. So ist hier der Erzkörper an die Evaporite der Filladi gebunden, hat jedoch einen höheren Anteil von Mischsulfiden. Dies ist wohl durch die direkte Nachbarschaft der Faglia di Boccheggiano zu erklären. Zusätzlich wurde auch der Anhydrit im Hangenden des Ganges mit massivem Pyrit vererzt.

Nach Arisi Rota & Vighi (1971) sind die Mischsulfide in einer späteren Phase als der der massiven Pyritvererzung gebildet worden. Da der im Liegenden des Ganges befindliche Teil der Lagerstätte erst jetzt im Abbau erreicht wird, sind die bisher vorliegenden Daten nur aus Bohrungen abgeleitet und daher unvollständig.

IV. Ritorto

Diese Vererzung ist ebenfalls an die Faglia di Boccheggiano gebunden. Während im tieferen Teil durch die Störung Filladi und ligurischer Flysch in Kontakt gebracht wurden, liegt weiter im Hangenden der über den Filladi folgende *Calcare cavernoso* neben dem Flysch, wobei hier auch Teile von Flysch unterhalb des Ganges in unregelmäßigem Kontakt zum *Calcare* zu finden sind (siehe Abb. 8).

Die Vererzung folgt dem Kontakt *Calcare cavernoso*/Flysch, darüber hinaus ist auch der stratigraphische Kontakt Filladi/*Calcare cavernoso* vererzt. Der Erzinhalt besteht zum größten Teil aus Pyrit mit nur geringen Spuren von anderen Sulfiden. Diese Positionierung eines massiven Pyriterzkörpers ist im Arbeitsgebiet nur aus der Mine von Ritorto bekannt, da in allen anderen Fällen die an die Faglia di Boccheggiano gebundenen Vererzungen hohe Gehalte an Mischsulfiden aufweisen. Der texturale Charakter der Mineralisation ist dem der anderen massiven Sulfidlagerstätten sehr ähnlich.

V. Monte Argentario

Während der Arbeiten zur Abgrenzung einer Eisen-Manganvererzung im *Calcare cavernoso* wurde durch Bohrungen am Kontakt Filladi/*Calcare* eine massive Pyritvererzung mit wechselndem Magnetitgehalt entdeckt. Der Versuch, die Vererzung mittels eines Stollens anzufahren scheiterte an bergbaulichen Problemen, da der *Calcare cavernoso* zu durchlässig für das nahe Meerwasser ist. Die Kenntnisse über diese Vererzung sind daher gering.

VI. Isola del Giglio

Auf der Westseite der Insel Giglio, die zum größten Teil aus einem sauren Magmatit der jungen toskanischen Phase besteht, befindet sich ein kleines Areal von Sedimenten, zu denen auch Schiefer und der *Calcare cavernoso* gehören, wobei der Kontakt der beiden Einheiten hier durch einen sedimentären Übergang gekennzeichnet ist. In diesem Bereich befindet sich, ähnlich wie in Gavorrano im direkten Kontakt zum Magmatit eine Vererzung, die durch Stollen und Bohrungen erschlossen wurde. Neben dem vorherrschenden Pyrit tritt hier

auch lamellarer Hämatit und Magnetit auf. Nach teilweisem Abbau der Lagerstätte wurde die bergbauliche Arbeit wegen drohenden Eindringens des Meerwassers (wie im Falle M. Argentario) eingestellt.

VII. Valle del Temperino

Obwohl diese Lagerstätte nicht zu den massiven Eisensulfidvorkommen zählt, muß sie hier kurz erwähnt werden, da sie zur Interpretation der Isotopenuntersuchungen herangezogen wird (siehe Kap. VIII). Die Vererzung besteht aus Mischsulfiden (Bleiglanz, Kupferkies, Pyrit, Zinkblende), die unregelmäßig im Calcare massiccio liegen. Dieser ist von einem nahen Granit und einigen durchschlagenden Porphyrgängen kontaktmetamorph überprägt.

Die Vererzung ist also nicht stratiform und liegt in einer stratigraphisch höheren Position als die massiven Sulfidlagerstätten (ausführliche Beschreibung siehe Corsini et al. 1979).

VII. Art der Sulfatreduktion

Die sedimentäre Bildung von Pyrit erfolgt meist durch Reduktion von Sulfat durch Bakterien im Faulschlamm am Grunde von Sedimentationsbecken. Bei postdiagenetischer Reduktion von Sulfat, wie sie bei den bearbeiteten Lagerstätten wohl vorliegt (siehe Kap. IV), besteht auch die Möglichkeit eines rein chemischen Prozesses ohne Beteiligung von Bakterien. Die beiden Möglichkeiten sollen hier gegenübergestellt werden.

Die bakterielle Sulfatreduktion zur Lagerstättenbildung wurde bereits von Siebenthal (1915) vorgeschlagen, der die schichtgebundenen Zinksulfidlagerstätten in Missouri, Oklahoma und Kansas bearbeitete. Erst in den 50er und 60er Jahren jedoch erregte dieses Konzept größeres Interesse. Rickard führte 1969 die Synthese verschiedener Sulfidminerale im Labor durch, und seither ist die Möglichkeit der Sulfidmineralbildung im niederen Temperaturbereich wiederholt auch rezent beobachtet worden.

Viele der Sulfidmineralisationen, für die eine biogene Genese vorgeschlagen wurde, haben eine komplexe nachfolgende Entwicklung erfahren, die die Rekonstruktion oft sehr schwierig macht. In der Toskana jedoch sind die Bildungen tertiär bis rezent und daher für die Betrachtung des Ablaufes besonders leicht zugänglich.

Die "normal sedimentären" biogenen Pyritbildungen sind vereinzelte bis disseminierte Individuen in einem an organischem Material reichen Gestein, wie z.B. die sedimentären Pyrite in den Filladi (siehe Kap. IV).

Im Gegensatz zu diesen synsedimentären Bildungen ist im Fall der massiven Pyritmineralisationen zwar die Bindung an sedimentäre Strukturen (Evaporitlinsen) deutlich, die eigentliche Erzbildung findet jedoch wohl erst im Verlauf einer späteren hydrothermalen Phase statt.

Um dieses Modell weiter zu stützen, wurden folgende Untersuchungen durchgeführt: Analyse der Thermalwässer auf

- a) Anwesenheit von sulfatreduzierenden Bakterien
- b) Vorhandensein von organisch gebundenem Kohlenstoff, der zur Lebensfähigkeit der Bakterien notwendig ist.

zu a): Thermalquellen, die aufgrund ihres Chemismus Bakterien enthalten können wurden beprobt. Die Proben wurden im Labor mit Nährsubstanzen versehen. In fast allen beprobten Quellen konnte dadurch die Anwesenheit der Bakterien *Desulfovibrio Desulfiricans* nachgewiesen werden. (Diese unveröffentlichten Untersuchungen wurden von W. Schwartz und G. Rinder, Universität Braunschweig, durchgeführt.)

zu b): Weitere vier Quellen wurden auf ihren Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff untersucht. Während normale Werte etwa bei 1-3 mg/l liegen, ergaben die Proben Werte von

238,0 mg/l

106,5 "

1,35 "

386,5 "

(Die Analysen wurden freundlicherweise von D. Eichelsdörfer am Institut für Wasserchemie und chemische Balneologie der Technischen Universität München durchgeführt).

Die relativ oberflächennahe Bildung ergibt Druckbereiche, in denen die Bakterien lebens- und produktionsfähig sind.

Daraus folgt, daß die biogene Sulfidbildung in den Gesteinen der Toskanischen Lagerstättenprovinz grundsätzlich möglich ist.

Stellt man nun die beiden Möglichkeiten der Sulfatreduktion gegenüber, so ergeben sich folgende Voraussetzungen:

A) Chemische Reduktion:

reduzierendes Milieu
Sulfat in ausreichender Menge
organisch gebundener Kohlenstoff
hohe Temperatur ($> 250^{\circ}\text{C}$)

B) Bakterielle Reduktion:

reduzierendes Milieu
Sulfat in ausreichender Menge
organisch gebundener Kohlenstoff
niedrige Temperatur ($< 100^{\circ}\text{C}$)
Bakterien.

Die Bedingungen unterscheiden sich außer im Vorhandensein der Bakterien nur in der Temperatur. Die Bakterien sind jedoch ubiquitär vorhanden, die Bildung von Schwefelwasserstoff erfolgt daher in der Regel sofort nach Einstellen ihrer Lebensbedingungen (Udluft und Weil, 1974).

Beim Temperaturanstieg während der magmatischen Phase wurde mit Sicherheit der Temperaturbereich der günstigsten Produktionsbedingungen der Bakterien durchschritten.

Die Anwesenheit der Bakterien *Desulfovibrio Desulfuricans* wurde in einer Vielzahl der Quellen der südlichen Toskana nachgewiesen.

Die Menge des organisch gebundenen Kohlenstoffs wurde von 4 Quellen bestimmt. Mit 1,35; 106; 238 und 386 mg/kg sind hier Werte gegeben, die die Grundvoraussetzungen z.T. um mehr als den Faktor 100 überschreiten.

Das Erreichen der für die anorganische Reduktion des Sulfats nötigen Temperatur ist jedoch fraglich. Nach den experimentellen Untersuchungen von Kijosu (1980) und Malinin & Khitarov (1969) setzt meßbare Reduktion unter günstigsten Laborbedingungen erst ab 250°C ein, in natürlichen Systemen werden die Temperaturen entsprechend höher liegen.

Mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit kann also eine bakterielle Reduktion angenommen werden, in einzelnen Fällen mag darüberhinaus noch eine chemische Reduktion hinzugekommen sein.

VIII. S-Isotopenuntersuchungen

Einleitung

Zur Klärung der Genese von Erzlagerstätten ist die S-Isotopenverteilung von Interesse, denn alle Sulfidlagerstätten enthalten Schwefel, oft zusammen mit Sulfat, und die Fraktionierung der Isotope während verschiedener geologischer Prozesse ist inzwischen teilweise bekannt.

Im Falle dieser Arbeit schien die S-Isotopenuntersuchung ein geeignetes Verfahren zur Klärung der Genese zu sein, da die bearbeiteten Mineralisationen Sulfidlagerstätten sind, die auch Sulfat enthalten und möglicherweise Bakterien an der Bildung beteiligt waren.

Vom Schwefel sind 4 Isotope bekannt, die terrestrische Verteilung ist folgendermaßen:

^{32}S	:	95 %
^{33}S	:	0,77 %
^{34}S	:	4,2 %
^{36}S	:	0,017 %

Für diese Arbeit wurde, wie allgemein üblich, das Verhältnis $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ untersucht. Der gemessene Wert wird als Differenz zu einem Standard dargestellt:

$$\delta^{34}\text{S} \text{ (‰)} = \frac{(\text{S}^{34}/\text{S}^{32})_{\text{Probe}} - (\text{S}^{34}/\text{S}^{32})_{\text{Standard}}}{(\text{S}^{34}/\text{S}^{32})_{\text{Standard}}} \times 1000$$

Als Bezugsstandard wird heute allgemein der Troilitschwefel des Canon Diabolo Meteoriten verwendet.

Bei chemischen Reaktionen sind die jeweils leichteren Isotope mobiler; dies führt zu einer Fraktionierung, die durch die verschiedenen Wertigkeiten des Schwefel bei Redox-Vorgängen bedeutsam wird. S-Isotope werden unter Gleichgewichtsbedingungen oder bei kinetischen Reaktionen fraktioniert. Für die Einstellung chemischer Gleichgewichte sind Temperaturen von über 250°C Voraussetzung, während bei kinetischen Reaktionen, z.B. bakterieller Reduktion, die hohe Anregungsenergie durch enzymatische Komplexe überwunden werden kann. In chemischen Gleichgewichtsreaktionen stellt sich

unter Idealbedingungen zwischen den einzelnen S-Verbindungen eine Gleichgewichtsfractionierung ein, die hauptsächlich temperaturabhängig ist, daneben können Eh- und Ph-Werte der hydrothermalen Lösungen eine entscheidende Rolle spielen. Bei kinetischen Reaktionen tritt dieses Gleichgewicht nicht ein. Deshalb wird nicht ein spezifischer δ -Wert, sondern dessen starke Streuung als Hinweis für eine bakterielle Reduktion gewertet.

Die chemische Gleichgewichtssituation wird jedoch nur unter Idealbedingungen erreicht, wozu unter anderem eine unbeschränkte Menge des Ausgangsstoffes Voraussetzung ist. Diese Situation ist in der Natur oft jedoch nicht gegeben. Im geschlossenen System z.B. läuft die Reaktion zunächst unter normalen Fraktionierungsbedingungen ab, mit zunehmender Vollständigkeit der Reaktion müssen jedoch auch schwere Isotope herangezogen werden, so daß bei voller quantitativer Umsetzung das Produkt schließlich die gleiche S-Isotopenzusammensetzung hat wie das Ausgangsmaterial. Da theoretisch und praktisch alle Zwischenstufen zwischen offenem und geschlossenem System möglich sind, ist deshalb auch bei chemischer Reaktion mit starken Schwankungen der δ -Werte zu rechnen.

Ungeachtet einiger Spezialfälle gelten δ -Werte um 0 als Merkmal für magmatische Herkunft, während davon abweichende Werte darauf schließen lassen, daß Schwefel des exogenen Kreislaufes herangezogen wurde. Dabei ist jedoch zu beachten, daß auch "magmatischer" Schwefel aus dem exogenen Kreislauf stammen kann, sei es durch Krustenaufschmelzungen oder durch hydrothermale Konvektionssysteme, die meteorisches Wasser miteinbeziehen.

Durch die temperaturabhängigen Gleichgewichte zwischen einzelnen Schwefelphasen können δ -Werte zur Temperaturbestimmung herangezogen werden. Umgekehrt zeigen abwegige Temperaturwerte Ungleichgewichtsbedingungen an.

Bei diesen Überlegungen ist jedoch stets zu beachten, daß ein niedrig thermal entstandenes Verteilungsbild durch spätere Temperaturerhöhung und Annäherung an Gleichgewichtsbedingungen überprägt werden kann.

Ergebnisse der S-Isotopen-Messungen.

Gemessen wurden: 69 Sulfide
74 Sulfate

Im Anhang findet sich eine Liste aller Proben mit Herkunft, Beschreibung und Meßwert.

Die Werte sind getrennt nach ihrer Herkunft in Abb. 14 aufgetragen.

Bezüglich der geologischen Situation ist ein genereller Unterschied zu machen: Campiano, Niccioleta und Montoccoli sind massive Sulfidlagerstätten, während die restlichen Werte verschiedenen Bohrungen entstammen, in denen sedimentär eingestufte Pyrite entnommen wurden.

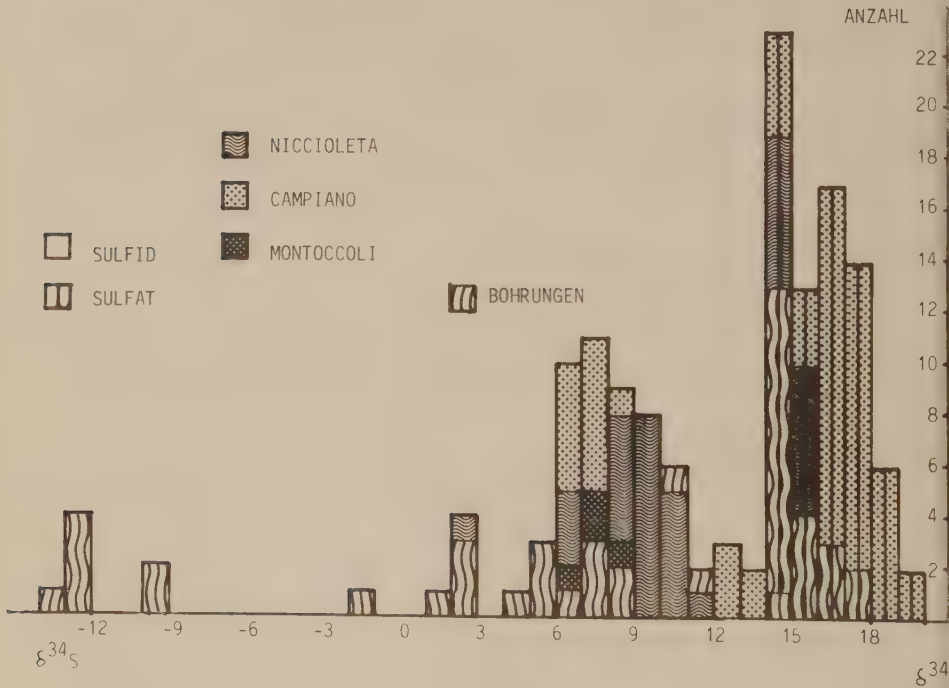


Abb. 14: S-Isotopen-Meßergebnisse

Die mittlere δ -Differenz zwischen Sulfat und Sulfid aller Werte ist ca. 8 ‰. Die Sulfid-Werte streuen sehr viel weiter als die Sulfat-Werte.

Die Verteilungskurven sowohl des Sulfats als auch des Sulfids sind asymmetrisch, und zwar beim Sulfat zum schweren, beim Sulfid zum leichten Ende zu. Dies könnte beim Sulfat auf Reduktion in mindestens zum Teil geschlossenen Systemen hinweisen. Die Streuung der Sulfide zum leichten Ende hin ist durch die sedimentären Pyrite zu erklären.

Zu weiteren Interpretationen müssen die einzelnen Lagerstätten getrennt besprochen werden, wobei hier auch die Ergebnisse von Cortecci et al. (1979) miteinbezogen werden.

A) Niccioleta, Gavorrano, Valle del Temperino:

Die Sulfate in Niccioleta streuen sehr eng, während die Sulfide einen breiteren Bereich umfassen und zwei Häufungsmaxima (6 und 9 ‰) aufweisen. Dieser Befund stimmt sehr gut mit den Ergebnissen von Cortecci et al. (1979) überein (Abb. 15). In Gavorrano, wo nur Sulfide gemessen wurden, ist die Situation praktisch identisch. Valle del Temperino zeigt eine engere Verteilung, die Mittelwerte stimmen jedoch deutlich überein.

Anhand eines Bohrprofils von Niccioleta, das, im Anhydrit verlaufend, zwei Pyritlinsen schneidet, sollte untersucht werden, ob sich am Kontakt Sulfat/Sulfid die Isotopenzusammensetzung verschiebt.

Geht man davon aus, daß der Sulfidschwefel aus der Reduktion des räumlich eng benachbarten Sulfats stammt, so hätte sich an den Rändern des Sulfatbereiches die Anreicherung des isotopisch schweren Restsulfats theoretisch stärker bemerkbar machen müssen als im Inneren der Evaporithorizonte. Diese Vorstellung konnte experimentell jedoch nicht bestätigt werden; vielmehr ist die Isotopenverteilung sehr gleichmäßig und die niedrige δ -Differenz auch im Kleinbereich bestätigt (Abb. 16).

B) Campiano:

Diese Lagerstätte nimmt offensichtlich eine Sonderstellung ein. Die Sulfate sind im Durchschnitt ca. 2 ‰ schwerer als bei den anderen Lagerstätten. Die Form der Verteilungskurve ist praktisch identisch. Die Sulfide sind im Durchschnitt etwa 2 ‰ leichter als die der anderen Lagerstätten (nicht jedoch der sedimentären Pyrite!). Die Gesamtfractionierung in Campiano

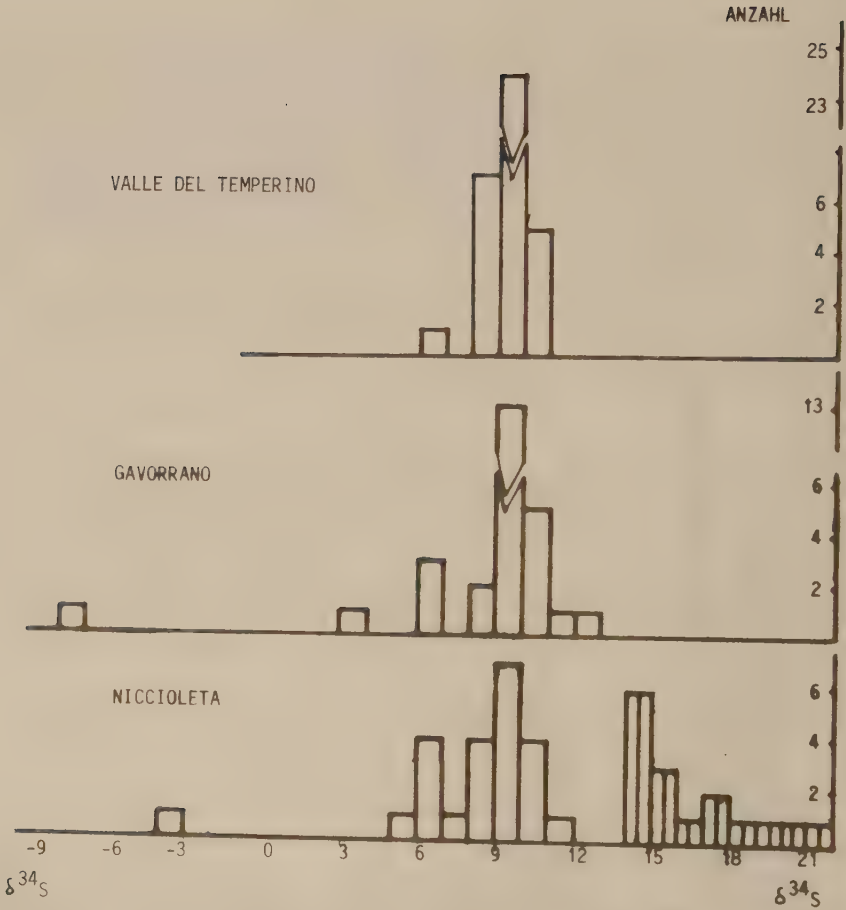


Abb. 15: S-Isotopen-Meßergebnisse nach Cortecchi et al. (1979)

beträgt ca. 9 ‰.

Daneben sind einige Sulfide deutlich schwerer als die Hauptmasse (12-14 ‰). Alle diese Werte entstammen einer Bohrung. Die Sulfate dieser Bohrung sind insgesamt auch etwas schwerer als der Durchschnitt. Diese Beobachtungen deuten auf Reduktion im (fast) geschlossenen System hin.

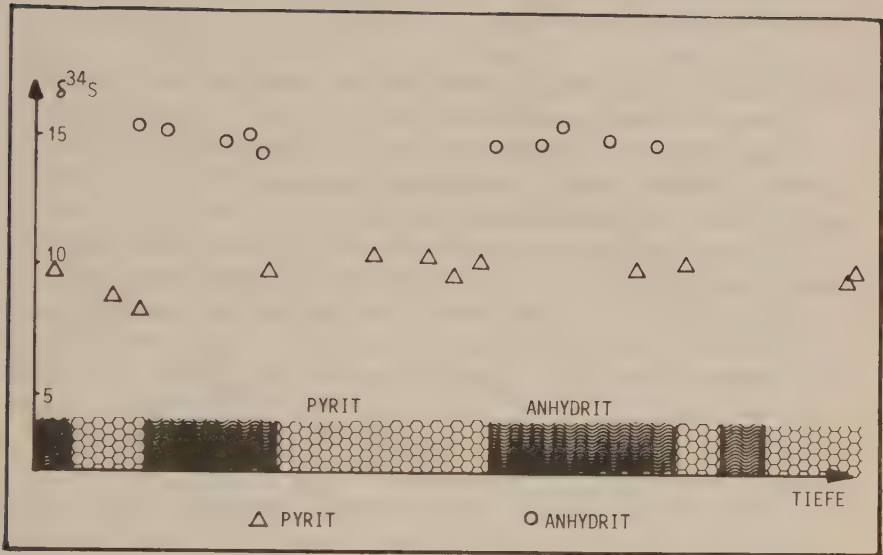


Abb. 16: S-Isotopen eines Profils durch 2 Pyritlinsen

C) Bohrungen:

Die aus den Bohrungen stammenden Sulfate sind von denen der Lagerstätten in ihrem Isotopenwert nicht zu unterscheiden.

Die Sulfide streuen über einen weiten Bereich, wie bei sedimentären Sulfiden zu erwarten. Die Werte innerhalb einer Bohrung schwanken nur wenig.

Die Sulfide der Lagerstätten können aus den tiefer liegenden sedimentären Pyriten nicht abgeleitet werden, da sonst eine weitere Streuung zum leichten S hin zu beobachten wäre. Das Gegenteil ist jedoch der Fall. Das Bild der Isotopenverteilung läßt weder eine eindeutige Zuordnung der Sulfide zu einer bakteriellen noch zu einer anorganischen Entstehung zu. Der durchschnittliche Unterschied von nur ca. 8 ‰ zwischen Sulfid und Sulfat entspricht weder dem kinetischen

Fraktionierungsfaktor der bakteriellen Sulfatreduktion noch der Einstellung eines Fraktionierungsgleichgewichtes im anorganischen System bei höheren (hydrothermalen) Temperaturen.

Die Gesamtverteilung der S-Isotopen läßt eine Herleitung des Schwefels aus primärmagmatischem Reservoir unmöglich erscheinen. Da es sich bei den in der Toskana beobachteten Magmatiten wohl um Krustenaufschmelzungen (Marinelli, 1975) handelt, besteht die Möglichkeit, daß auch schwererer als der um 0 wiegende primärmagmatische Mantelschwefel zur Verfügung stand. Bei den unter Aufschmelzungsbedingungen zu erwartenden Temperaturen wäre jedoch eine Einstellung des Gleichgewichtes auch zwischen Sulfid und Sulfat zu erwarten, was jedoch nicht der Fall ist. Betrachtet man darüberhinaus die S-Isotopenzusammensetzung der Sulfide, so müßte das Ausgangsmaterial nach den von Ohmoto (1972) errechneten Gleichgewichten bei etwa 19-20 % $\delta^{34}\text{S}$ gelegen haben. Sulfatquellen dieser S-Isotopenschwere sind aus dem Arbeitsgebiet jedoch bisher nicht bekannt geworden. In allen Lagerstätten, in denen Sulfid und Sulfat gemessen werden konnte, ist die gegenseitige Abhängigkeit deutlich.

Die Isotopenverteilung zeigt Primär-Bildungsbedingungen im chemischen Ungleichgewicht und weist damit auf niedrigere Temperaturen hin, bei denen kinetische Effekte die Isotopenverteilung beeinflußt haben. Dies ist ein weiterer deutlicher Hinweis auf bakterielle Reduktion.

Die geologische Situation sowie das Isotopenverteilungsbild führen zu folgendem Modell:

Im Temperaturbereich von ca. 10-70° C (also im oberen bis obersten Bereich des Konvektionssystems) wird das Sulfat der Evaporithorizonte bakteriell zu Sulfid reduziert. Die im Konvektionssystem transportierten Metallionen werden von den Sulfidionen ausgefällt; die H_2S -Produktion ist dabei an die räumlich sehr begrenzten Zonen gebunden, in denen genügend organische Substanz als Bakteriennahrung (Reduktionsmittel) zur Verfügung steht. Die Sulfidionen werden auch nur über kurze Entfernungen transportiert. Insgesamt findet der Prozeß also in einem weitgehend "geschlossenen System" statt, in dem bei fortschreitender Reduktion das Sulfat immer schwerer wird und dadurch auch das akkumulierte Sulfid sich in seinem mittleren δ -Wert immer mehr dem δ -Wert des Ausgangssulfats nähert.

Dieser Prozeß läuft so lange, bis entweder die verwertbare organische Substanz verbraucht ist, oder der allgemeine Temperaturanstieg infolge der fortschreitenden Intrusion den Bereich der Lebensfähigkeit der Bakterien überschreitet.

Deshalb ist der Endzustand bei den einzelnen Vererzungsbereichen etwas unterschiedlich; allgemein dürfte das Bild jedoch sehr ähnlich gewesen sein: Lokal war das ursprüngliche Sulfat weitgehend verbraucht, das Restsulfat hatte variable und im allgemeinen sehr hohe δ -Werte, während das an diesen Stellen angereicherte Sulfid ebenfalls stark variierende δ -Werte aufwies, deren Mittelwert etwa um 5-6 ‰ niedriger war als der des Sulfats.

Bei der weiteren Temperaturerhöhung wurde sowohl der Sulfid- als auch der Sulfatschwefel in sich isotopisch homogenisiert. Da das Restsulfat nur einen ganz geringen Anteil des gesamten Sulfatvorrats ausmachte, konnte dieser Homogenisierungsvorgang den δ -Mittelwert des heute vorhandenen Sulfats nur lokal und geringfügig beeinflussen, während der Sulfidschwefel sich auf den δ -Mittelwert einstellte. Dadurch kommt die für eine normale Fraktionierung viel zu geringe δ -Differenz zustande. Isolierte Individuen, wie die sedimentären Pyrite, können an dieser Homogenisierung nicht teilhaben, da sie keine Tauschpartner haben.

In keinem der beobachteten Fälle (außer vielleicht Valle del Temperino, hier gibt es jedoch keine Sulfate) wird eine genügend hohe Temperatur erreicht, um das Gleichgewicht zwischen Sulfat und Sulfid herzustellen. Im Falle von Campiano scheint die Temperatur jedoch diesem Bereich bereits sehr nahe gekommen zu sein, wie die größere Fraktionierung zwischen Sulfat und Sulfid zeigt.

Dieses Modell erklärt sowohl die insgesamt sehr geringen δ -Differenzierungen zwischen Sulfid und Sulfat als auch die geringe Streuung der Werte. Für das Bild der Verteilung im Kleinbereich (Abb. 16) scheint es die einzig mögliche Lösung.

Folgende Beobachtungen stützen das Modell:

1. Die Temperaturbestimmungen einiger Sulfidpaare zeigen, daß hier zumindest teilweise ein Gleichgewicht erreicht worden ist. Die Temperaturwerte der Sulfid-Sulfatpaare sind jedoch alle abwegig.
2. Campiano läßt aufgrund des Mineralbestandes (z.B. Magnetkies) auf höhere Temperaturen schließen als die übrigen Lagerstätten.
3. Die Werte der einzelnen Bohrungen liegen, verglichen mit den Werten insgesamt, eng zusammen. Dies läßt auf eine Homogenisierung im kleineren Bereich schließen.

Als $\delta^{34}\text{S}$ des Eindunstungsbeckens zur Zeit der Evaporitsedimentation kann der

Mittelwert von etwa 15 der Sulfate (ausgenommen Campiano) interpretiert werden. Nach Nielsen (1979) würde dies auf untere Trias, oberes Karbon oder allenfalls noch mittleres Devon hinweisen.

Evaporitsulfate können aber aufgrund der S-Isotopenverteilung nur dann sicher datiert werden, wenn der normal-marine Charakter der Evaporite sichergestellt ist. Da die Evaporitausscheidung im vorliegenden Fall wohl in einem Eindunstungsbekken ablief, ist diese Voraussetzung, wenn überhaupt, nur mit Einschränkungen erfüllt. Starker Zustrom von kontinentalen Verwitterungslösungen mit leichtem Schwefel kann langfristig den δ^{34} -Wert in einem abgeschnürten Becken so weit beeinflussen, daß die Alterszuordnung unmöglich gemacht wird. Da es im vorliegenden Fall keine Vergleichsdaten aus einem geographisch benachbarten Becken gibt, bei denen die Alterszuordnung aufgrund der stratigraphischen Zuordnung unzweifelhaft ist, hat die Datierung der Sulfathorizonte allenfalls spekulativen Charakter.

IX. Diskussion

Versucht man, die untersuchten Lagerstätten als Gesamtheit zu sehen, so ergeben sich folgende Gemeinsamkeiten:

1. Alle Lagerstätten sind schichtgebunden, zeigen darüber hinaus jedoch auch Umlagerungserscheinungen (die im Falle von Ritorto sogar überwiegen).
2. Die Schichtgebundenheit bezieht sich stets auf sulfatführende Gesteine (Evaporitlinsen in den Filladi, Anhydrit im Calcare cavernoso).
3. Die Mineralisation ist stets mit kontaktmetamorphen Erscheinungen verbunden. (Mögliche Ausnahme hierbei Boccheggiano, wo jedoch in tieferen Bereichen (Campiano) ebenfalls Skarnmineralparagenesen vorhanden sind.)

Zu 1.: In den Lagerstätten Niccioleta, Boccheggiano und Mte. Argentario ist die Schichtgebundenheit der Mineralisation klar. (Der Terminus "schichtgebunden" wird hier sensu striktu gebraucht, d.h. gebunden an eine bestimmte stratigraphische Position. Genetische Aussagen werden dabei nicht gemacht.)

Ritorto stellt in gewissem Sinne eine Ausnahme dar, es sei jedoch hier auf den Teil der Vererzung hingewiesen, der am Kontakt Filladi/Calcare cavernoso liegt.

Gavorrano, das in seiner Positionierung vom Intrusionskörper dominiert zu sein scheint, ist jedoch ebenfalls deutlich an den Kontakt Filladi/Calcare cavernoso gebunden (siehe Abb. 12). Wie oben bereits erwähnt, wurden hier trotz zahlreicher Bohrungen keine Evaporitlinsen in den Filladi gefunden. Andere Lagerstätten der Provinz, die nicht schichtgebunden sind, weisen dif-

ferierende Mineralinhalte auf (Mischsulfide) und sind in ihrer Genese von den massiven Pyritlagerstätten klar zu trennen.

Die Teile der Pyritlagerstätten, die Umlagerungserscheinungen zeigen, sind mineralogisch abweichend (größere Anteile an Mischsulfiden). Sie stellen eine spätere Phase dar und sind höher temperiert. Hier zeichnet sich ein Übergang zu den Ganglagerstätten ab.

Zu 2.: Aufgrund der sedimentärfaziellen Überlegungen (Kapitel B IV) und der Isotopenmessungen (Kapitel B XIII) ist im Falle der Evaporitlinsen deutlich, daß der Schwefel der Lagerstätten aus dem Anhydrit der Serien abzuleiten ist. In den Filladi wurde Anhydrit durch Pyrit ersetzt, es findet praktisch kein Transport von Schwefel statt. Dieses Bild wird durch die (fast) geschlossenen Systeme bei der Sulfatreduktion gestützt. Im Falle der Erzkörper an der Basis des Calcare cavernoso ist die Situation nicht so klar, da aus dem Calcare keine Sulfate gemessen werden konnten. Wichtig ist jedoch, daß die Vererzungen auch da anzutreffen sind, wo keine Evaporite in den Filladi vorhanden sind (Gavorrano, Ritorto). Daher muß angenommen werden, daß der Schwefel der Sulfide aus dem Anhydrit des Calcare stammt.

Zu 3.: Die Bindung der Lagerstätten an geothermische Anomalien weist auf die Notwendigkeit des Vorhandenseins von hydrothermalen Konvektionszellen hin (siehe Abb. 5). Nach Neumann (1980) sind es gerade die tiefen Wässer, die aufgrund ihres hohen H_2S -Gehaltes einen Beitrag zur Lagerstättenbildung leisten könnten. Dies sind die Wässer großräumiger Konvektionszellen, die also auch die tiefen kristallinen Schichten durchwandert haben.

Die große Menge organisch gebundenen Kohlenstoffs deutet darauf hin, daß die produzierte Menge H_2S meist weit höher liegt, als zur quantitativen Ausfällung der transportierten Fe-Ionen nötig ist. So ist auch erklärbar, daß in der überwiegenden Anzahl der Fälle zwar H_2S , jedoch kaum/kein Fe in den Quellen festzustellen ist (Martini, 1971), die als Fe-Spender für die Lagerstätten in Betracht kommen.

Zieht man diese Schlüsse mit den Ergebnissen der Isotopenuntersuchungen zusammen, so scheint das folgende Modell die Beobachtungen und Messungen erklären zu können:

Während der Sedimentation der Filladi bilden sich im euxinischen Bereich primäre, syngedimentäre Pyrite; im oberen Bereich der Serie findet an Flachwas-

serrücken auch Evaporitsedimentation statt.

Mit dem Voranschreiten des Magmatismus von Westen her beginnt im Tertiär die Zirkulation von hydrothermalen Wässern in Konvektionszellen, die am Horst-Grabensystem orientiert sind. Durch den hohen Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff werden im niedrig temperierten, also oberen Bereich der Konvektionszellen gute Lebensbedingungen für sulfatreduzierende Bakterien geschaffen. Die produzierten Sulfidionen fallen praktisch in situ die im Konvektionssystem transportierten Metallionen aus. Während dieses Stadiums werden hauptsächlich Fe^{II} Ionen transportiert. Ionen, die während des Aufsteigens durch die Filladi nicht ausgefällt wurden (möglicherweise weil nicht genügend Sulfid vorhanden war), werden am Kontakt zum *Calcare cavernoso* gefällt. Mit fortschreitender Intrusion steigt die Temperatur, bis der Bereich der Lebensfähigkeit der Bakterien überschritten ist.

Im nun folgenden Stadium findet eine teilweise Mobilisation des Lagerstätteninhaltes statt, die sich in Abhängigkeit der Entfernung vom Intrusivkörper verschieden stark auswirkt. Dabei wird durch Abrösten von Pyrit Magnetkies gebildet; die Hydrothermen sind nun reicher an anderen Metallionen und bilden in einigen Lagerstätten höher temperierte Mineralparagenesen (Tanelli, 1977). In dieser Phase werden wohl auch die hydrothermalen Gangvererzungen (Fenice Capanne, Boccheggiano) und möglicherweise auch durch Umsetzung die Lagerstätte Campiglia Marittima gebildet. Die Skarnmineralassoziationen markieren wohl das Temperaturmaximum der Entwicklung.

Dieses Modell erklärt die zunächst sehr widersprüchlich erscheinenden Ergebnisse der Isotopenuntersuchungen und stimmt darüber hinaus mit geologischen Geländebeobachtungen überein.

Die Art des Transports der Metallionen ist bei der Bildung der hier bearbeiteten Lagerstätten ebenso unzureichend bekannt wie bei der Mehrzahl aller anderen Mineralisationen, wobei jedoch allein schon die Tatsache des Vorhandenseins dieser Lagerstätten die Transportmöglichkeit voraussetzt.

Die Löslichkeit der Sulfide ist, verglichen mit der anderer, z.B. karbonatischer oder chloridischer Verbindungen sehr gering. Wie auch immer das Eisen in den Konvektionszellen transportiert wurde, und karbonatische oder chloridische Lösungen sind wegen des großen Anteils marinen Wassers in den Konvektionszellen durchaus denkbar, die Fe-Ionen wurden jedenfalls in Anwesenheit von Sulfid sofort gefällt.

Nicht ganz befriedigend geklärt scheint zunächst die Herkunft der Fe-Ionen. Dazu kann bei genügend tiefgreifenden Konvektionszellen, (deren Existenz Cataldi et al., 1970 gezeigt haben), praktisch das gesamte Basement herangezogen werden. Die Menge des Lagerstätteninhalts ist also aufgrund des weiträumigen Konvektionssystems problemlos herzuleiten.

Die einzige quantitative Angabe über Fe-Gehalte in den Thermalquellen (Martini et al., 1971) liegt bei 7 ppm. Legt man einen Gehalt von nur 7 ppm, eine Wassermenge von 10 l/sec und eine Bildungszeit von 10 000 Jahren zugrunde, so ergibt sich eine Lagerstätte von 22 000 to. Da sämtliche Werte sehr moderat gewählt wurden, ist deutlich, daß eine Lagerstättenbildung des beobachteten Ausmaßes durchaus im Bereich des Möglichen liegt.

hier die berühmte Mine von Montecatini di Val die Cecina, über die ihrer Wichtigkeit wegen reichhaltiges Literaturmaterial vorhanden ist, und die lange Zeit als Ansporn wirkte, Vererzungen dieser Größe auch anderswo zu finden. Während der Kriege, sowie in manchen Fällen auch danach und bis heute, wurden immer wieder Anstrengungen unternommen, die bekannten Abbaue neu zu überarbeiten und damit Reserven zu finden, die unter den jeweiligen Bedingungen bauwürdig sind, bislang jedoch ohne jeden Erfolg.

Geologie

Vorbemerkung

Die Kupferlagerstätten, die den Gegenstand dieser Untersuchungen darstellen, sind sämtlich an Ophiolite gebunden. Es sei darauf hingewiesen, daß in der Toskana weitere Lagerstätten Kupfer als Haupt- oder Nebenprodukt gefördert haben oder noch fördern. Diese Lagerstätten werden einem anderen Typ zugeordnet: Hydrothermale Gangvererzungen mit Buntsulfiden. Sie unterscheiden sich durch Mineralinhalt, stratigraphische Stellung und tektonische Situation von den Vererzungen in den Ophioliten. Diese Lagerstätten werden in Kapitel D) zur Erstellung des Gesamtgenesemodells mit herangezogen.

Im einleitenden Abriß der Stratigraphie wurde bereits die generelle Stellung der Ophiolite angedeutet, in Abb. 2 ist die Situation noch einmal im Detail dargestellt.

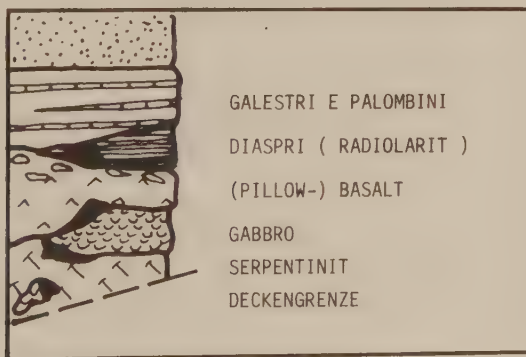


Abb.2: Detailstratigraphie und mögliche Positionen der Erzkörper (schwarz).

Im Gelände läßt sich dieses Schema sehr selten beobachten. In der sedimentären Abfolge fehlen häufig die Radiolarite, und bei den magmatischen Gesteinen stellt dieses Schema gar nur einen Trend dar. Die tatsächliche räumliche Verteilung ist meist sehr kompliziert.

Die petrographische Variationsbreite der magmatischen Abfolge ist in der Literatur bereits wiederholt dargestellt worden (z.B. V. Bortolotti and P. Passerini, 1970), deshalb sei hier nicht näher darauf eingegangen. Für die Platznahme der Vererzung gibt es in diesem Komplex keine typische Position; eine Präferenz scheint sich jedoch für die Pillowbasalte und die Serpentinite abzuzeichnen.

II. Beschreibung der einzelnen Lagerstätten

Von den 21 in dieser Arbeit genannten Vererzungen konnten insgesamt 7 beprobt werden, wobei selbst in diesen Fällen die Gefahr besteht, daß für den gesamten Erzinhalt nicht repräsentatives Material beprobt wurde.

Sämtliche anderen Lagerstätten sind entweder nicht mehr begehbar und boten auch nicht die Möglichkeit einer Haldenbeprobung, oder sie waren gar nicht auffindbar. Für diese nicht beprobten Lagerstätten wurde ausschließlich die meist alte Literatur herangezogen, deren Qualität recht unterschiedlich ist. Auch für Montecatini, die bekannteste aller beschriebenen Minen, mußte weitgehend auf die Literatur zurückgegriffen werden, da die Mine seit Jahren überflutet und nicht mehr begehbar ist.

Die Kupfervererzungen

Poggio Abbù
Vallerano
Il Santo
Casale di Pari
Roccatederighi
Montecastelli
Rio Sancherino
La Corte
Botticella
Monterufoli
Fonte al Fico
Micciano
Montecatini
Miemo

Orciatico
Riparbella
Monte Vaso
Terricio
Cetine
Botro Aqua Calda
San Biagio

Poggio Abbù (Prov. di Siena)

Die Vererzung befindet sich in Pillowbasalten, nicht weit von deren Bedeckung durch Radiolarite und ist horizontal von angrenzenden Serpentiniten durch eine Störung getrennt. Rezente Bewegungen dieser Störung sind durch den Einsturz einer Kirche dokumentiert, die direkt an der Störung gebaut wurde.

So scheint ein Modell naheliegend, in dem die Lösungen entlang der Störung transportiert und nahe der inpermeablen Überdeckung in den Porenraum bietenden Pillowbrekzien gefällt wurden.

So wurden neben der Hauptgangart Quarz als Erz vor allem Kupferkies und Pyrit ausgefällt. Die Vererzung ist zusammen mit Quarz an ein gut ausgeprägtes Kluftsystem gebunden, wie in einem während jüngerer Aufschlußarbeiten niedergebrachten und noch begehbaren Stollen deutlich sichtbar ist. Daneben gibt es Erzkörper, bei denen durch Verdrängung das Erz den ursprünglichen Basalt ersetzt hat. Hier ist die Vererzung massiv, Quarz tritt zurück, aber trägt als Füllung kleiner Klüfte zur Festigung des Gesteins bei. Diese Erzausprägung ist jedoch räumlich stark begrenzt, es gibt einige Körper von max. mehreren dm.

Die im Rahmen der neueren Prospektionsarbeiten der ENI niedergebrachten Bohrungen ergaben nur in einer Bohrung auf wenigen m Gehalte, die überhaupt auf das Vorhandensein von Erz schließen ließen. (Zahlenangaben werden auf Bitte der Fa. ENI nicht gemacht.)

In der alten Literatur wird diese Mine kaum erwähnt. Die Angaben sind widersprüchlich, beschreiben jedoch ungenau auch eine Vererzung im Serpentin, die heute nicht mehr zugänglich ist. Die Arbeiten wurden Anfang dieses Jahrhunderts eingestellt, nachdem auf 3 Sohlen ca. 650 m Stollen vorgetrieben worden waren.

Erzmikroskopie

Mineralinhalt (mit abnehmender Häufigkeit):

Kupferkies

Pyrit

Zinkblende

Covellin

Bleiglanz

Hämatit

Fe-Hydroxide

Kupferkies und Pyrit sind normalerweise die beiden Hauptphasen, Zinkblende ist in einigen Schliffen fast genauso häufig, in anderen ist sie nur akzessorisch. Covellin ist nur in einigen Schliffen, Bleiglanz nur in einem.

Kupferkies ist meist xenomorph, in flächigen oder lappigen Aggregaten; er zeigt wechselnde Grade von Reinheit, meist mit kleinen, fein verteilten Gangarteinschlüssen, die bisweilen auch eine Spaltbarkeit nachzeichnen. Die anderen Erzkomponenten sind meist in diese Aggregate einbezogen. Flächige Aggregate zeigen Zinkblendesternchen verschiedener Größe als Entmischungen. Pyrit ist in einigen Fällen (junge Bildungen) idiomorph, normalerweise jedoch xenomorph und wird von Kupferkies verdrängt. Dies geschieht vorzugsweise entlang der Korngrenzen und Spaltrisse des kataklastischen Pyrits, die bisweilen im Kupferkies noch erkennbar sind. (Abb. 3).

Zinkblende liegt vorwiegend in großen gerundeten Körnern vor, die bis submikroskopisch kleine Entmischungen von Kupferkies zeigen. Bis auf einen schmalen Saum sind die Körner vollständig mit diesen Entmischungen gefüllt, wodurch insgesamt ein mehr gelber Farbeindruck entsteht. In wenigen Fällen, in denen dieser Saum fehlt, ist die "reine" Zinkblende durch einen Saum von Kupferkies gegen die imprägnierte Zinkblende abgegrenzt. (Abb. 4). An einigen Stellen sind jedoch Verästelungen der beiden Varietäten zu sehen. Die "reine" Zinkblende zeigt in ihrem Kern eine Anhäufung von Fe-Hydroxiden.

Insgesamt sind also zwei Ausprägungen von Zinkblende vorhanden, die jedoch nicht zwei verschiedene Generationen, sondern wohl eher zwei Phasen einer kontinuierlichen Entwicklung darstellen. (Verzahnung der beiden Ausprägungen.) Möglicherweise ist die "reine" Zinkblende eine eisenreiche Phase, die bei der Entmischung des Fe-Gehaltes in den Kern hinein ebenfalls eine Reinigung des Kupfergehaltes vollzieht und diesen nach außen verschiebt. Einige Individuen zeigen, wie im Kupferkies, die ehemaligen Korngrenzen und Spaltrisse des Pyrits. Auch Zinkblende ist also eine Neubildung nach Pyrit. (Abb. 5).

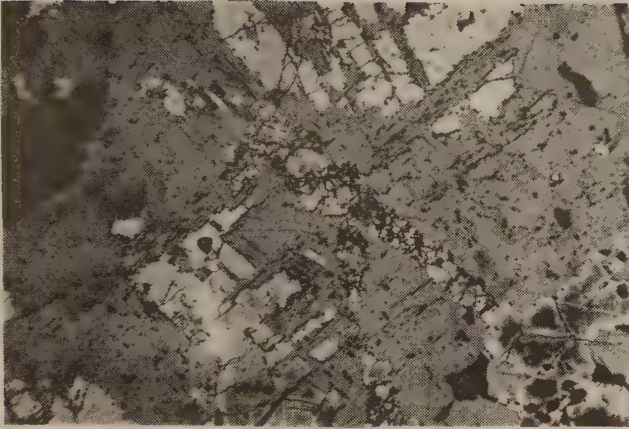


Abb.3: Pyrit (hell) wird von Kupferkies (grau) entlang von Spaltrissen verdrängt. (X 50)

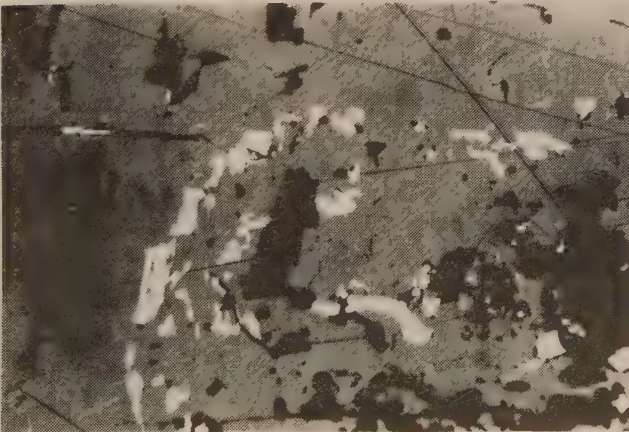


Abb.4: Kupferkies (weiß) trennt reine Zinkblende (grau, rechts unten) von mit Kupferkiesentmischungen imprägnierter Zinkblende (grau, oben und links). (X 100)

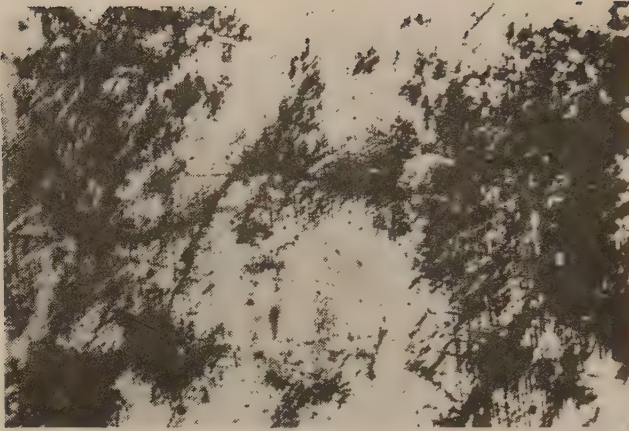


Abb.5: Zinkblende (dunkel) sproßt nach der Spaltbarkeit im Pyrit (hell).
(X 50)

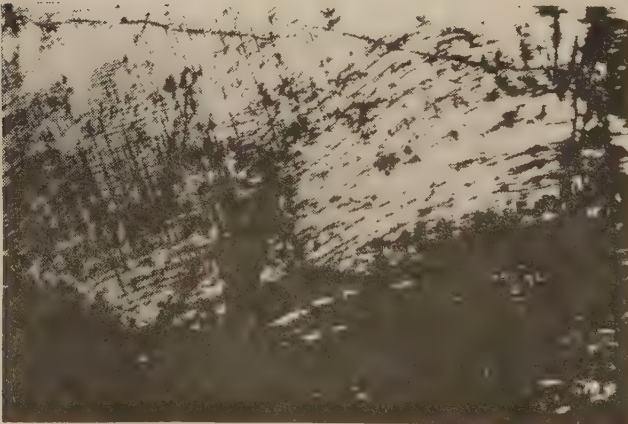


Abb.7: Magnetit (dunkelgrau) und Hämatit (etwas heller), miteinander verwachsen, verdrängen Kupferkies. (X 100)

Covellin ist oft mit Zinkblende assoziiert, meist jedoch in Gangart eingebettet oder entlang von Spaltrissen im Kupferkies.

Kupferkies und in beschränktem Maße Zinkblende verdrängen Pyrit. Dies wird durch die Kataklyse des Pyrits erleichtert. Bei diesen Verdrängungen umwächst der Kupferkies kleine und kleinste Teile von Gangart. Die Anzeichen von Kataklyse im jungen Kupferkies sind durch die subrezente Bruchtektonik zu erklären.

Casale di Pari, Prov. di Grosseto
(Mte. Acuto)

Im Vergleich zu den anderen Cu-Vererzungen der Toskana nimmt Casale di Pari eine gewisse Sonderstellung ein, da der Erzinhalt größtenteils aus gediegenem Kupfer besteht. Auf der Süd- und Nordseite des Mte. Acuto ist unterhalb der Sedimenthülle Gabbro aufgeschlossen, der von einer Reihe von Feldspatadern durchzogen wird. Eingeschlossen in diese Adern liegen kugel- bis linsenförmige Aggregate (1-5 cm) aus gediegenem Kupfer und Cuprit. Fe-Oxide und Sulfide spielen eine untergeordnete Rolle. Gediegenes Kupfer macht bei weitem den größten Teil des Erzes aus, ist jedoch fast immer mit Cuprit assoziiert. Die beiden Komponenten sind stets innig verwachsen. Cortese deutet das Vorhandensein von FeOOH und den Sulfiden neben den beiden anderen Komponenten so, daß das Ausgangsmaterial Sulfide waren, die zu Fe-Oxiden und Cuprit zersetzt wurden. Das gediegene Kupfer ist das Produkt einer weiteren Dissoziationsstufe.

Neben den beschriebenen linsenförmigen Ausprägungen ist das Gediegene Kupfer auch in mikroskopisch kleinen Körnern disseminiert in der Feldspatmasse enthalten.

Nachdem nah der Oberfläche ein ca. 20 kg schwerer Block gediegenen Kupfers gefunden wurde begannen die Arbeiten mit großen Erwartungen. Zwei Stollen von insgesamt 50 m Länge wurden vorgetrieben, ein Schacht von ca. 20 m niedergebracht. Dabei zeigte sich die sehr unregelmäßige und räumlich stark beschränkte Verteilung der Mineralisation. Die Arbeiten wurden daraufhin eingestellt.

Vallerano (Provinz Siena)

Die Vererzung befindet sich im Diabas, nahe dem Kontakt zum Radiolarit. Als Erzminerale sind Bornit, Kupferglanz, Zinkblende, Bleiglanz und Kupferoxide

genannt. Die Mineralisation liegt in den zu Steatit zersetzten Partien, die in Linsenform unregelmäßig den Kontakt begleiten. Die Erze sind in Gängen, Körnern oder Nestern angeordnet.

Ein Stollen von ca. 50 m und mehrere Gräben ergaben, daß die Vererzung nur lokal und sehr unregelmäßig ist. Der Bergbau wurde daraufhin eingestellt.

Il Santo (Provinz Siena)

Lotti (1910) beschreibt hier eine Vererzung im Diabas. Dünne Gängchen durchziehen unregelmäßig das Gestein, das an manchen Stellen auch Imprägnationen von Kupferkies zeigt. Am Kontakt Diabas/Serpentin ist das zu Steatit zersetzte Gestein ebenfalls von Adern und kleinen Gängen durchzogen. Am Ufer des Merseflusses befindet sich eine kleine gangförmige Vererzung im tektonisch beanspruchten Serpentin. Sämtliche Mineralisationen befinden sich nahe dem Kontakt zu den überlagernden Sedimenten. Thermische Aktivität in dieser Gegend ist durch die Thermalquelle Bagni di Petriolo (ca. 1 500 m entfernt) sowie einen nahen Gasaustritt dokumentiert.

Die bergbauliche Tätigkeit erschöpfte sich hier in einigen kleinen Versuchsstollen.

An der Oberfläche ist die Vererzung durch Eisen- und Kupferoxide sichtbar. Unterhalb dieser Schicht sind Knollen von Erz gangförmig angeordnet. Das unveränderte Erz ist fast reiner Kupferkies mit nur kleinen Einschlüssen von Gangart, Pyrit und Zinkblende.

Roccatederighi (Prov. di Grosseto)

Neben Montecatini war Roccatederighi das bedeutendste Kupfervorkommen der Toskana.

Zur Geologie:

Die Ligurischen Deckeneinheiten sind östlich des Sasso Forte von neoautochthonen Serien überdeckt. Vor ca. 2 m.a. wurden weite Gebiete der Region von sauren Vulkaniten bedeckt (Vulcaniti di Roccastrada), die je nach Lokalität ignimbritische oder lavenartige Ausprägung zeigen können. (Abb. 6).

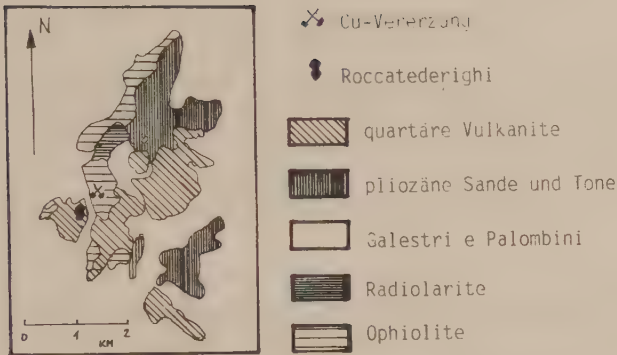


Abb.6: Geologische Lageskizze des Kupfervorkommens Roccatederighi

Im Bereich von Roccatederighi scheinen zwei Förderzentren gearbeitet zu haben: Der Fels von Roccatederighi mit seinen großen Sanidinen und dem deutlich lavenartigen Charakter, sowie der Sasso Forte, dessen Gesteine teilweise lavenartig oder ignimbrisch ausgeprägt sein können. Zwischen diesen beiden Massiven erstreckt sich von N her eine Zunge mit Ophiolitischen Gesteinen, in deren Tiefe die Vererzung von Roccatederighi auftritt.

Die Abfolge der ligurischen Decke ist hier im unteren Teil vollständig:

Galetri e Palombini

Radiolarite

Diabas

Gabbro (teilweise zu steatit. Serpentinitt umgewandelt)

Bastitischer Serpentinitt.

Gabbro und Serpentinitt werden von Gängen eines porphyrischen Diabas durchschlagen. Im Gabbro sind auch im serpentinisierten Teil Erzimprägnationen in Form von Gängchen und Bläschen verteilt (meist Kupferkies und Bornit). Der tieferliegende, schwarze Serpentinitt ist praktisch taub, er enthält nur an einigen Stellen diffusen Pyrit.

Nahe dem Kontakt zum Diabas ist der steatitische Serpentinitt (urspr. Gabbro) zu einer talkigen Paste umgewandelt, die bisweilen steinige Konsistenz erreicht. Diese alterierten Gesteine enthalten die Vererzung in Linsen und Gängchen. Der Kontakt taucht mit ca. 50° nach E ein, und die alterierte Zone, deren Mächtigkeit zwischen wenigen Zentimetern und etwa zehn Metern schwankt, folgt dem Kontakt über weite Strecken.

Erzmikroskopie

Kupferkies

Hämatit

Magnetit

Pyrit

Zinkblende

Covellin

Der bei weitem größte Erzanteil ist lamellarer Kupferkies. Flächig ausgebildet zeigt er Spaltrisse, entlang derer Magnetit und nachfolgend Hämatit den Kupferkies zu verdrängen beginnen. Oft ist durch die Verdrängungen die Spaltbarkeit des Kupferkieses schön nachgezeichnet. (Abb. 7). Auch hier folgt Hämatit dem Magnetit. Pyrit liegt entweder xenomorph in der Gangart oder idiomorph im Kupferkies. Zinkblende ist mit feinsten Kupferkiesentmischungen stets in Kupferkies eingeschlossen. Covellin, in geringen Mengen im Hämatit, scheint bisweilen die Kupferphase bei der Verdrängung aufzunehmen. Das gesamte Bild zeigt eine retrograde Paragenese, in der Hämatit nach Magnetit die stabile Erzphase ist.

Roccatederighi, neben Montecatini wohl die produktivste Kupferlagerstätte der Südtoskana, wurde ebenfalls zu Ende des vorigen Jahrhunderts aufgelassen. Produktionszahlen sind nirgends angegeben, der Umfang der Arbeiten läßt jedoch auf guten Erfolg schließen.

Montecastelli (Prov. di Pisa)

In dieser Gegend werden mehrere Lokalitäten genannt. Die bedeutendste Mineralisation ist die von "Grotta Mugnaioli", nahe dem Ufer des Pavone. Dort streicht ein ca. 5 m mächtiger, im Serpentinitt steckender Gabbrogang aus. Er fällt mit ca. 45° nach NNE ein. Die Vererzung ist im unteren Teil des Ganges angereichert, wo eine steatitreiche Schicht kleine Knollen von Bornit, Kupferglanz und Zinkblende führt. Beim Abbau dieses Ganges stieß man auf einen weiteren, etwas geringmächtigeren, N-S streichenden Gang, der ganz ähnliche Ausbildung zeigte. Darüberhinaus wurden im Serpentinitt zwei Gabbrokörper angefahren, die teilweise in Steatit zersetzt waren und Knoten von Bunterz und kupferhaltiger Zinkblende enthielten. Nahe dem Kontakt zum Gabbro wird der Serpentinitt von zahlreichen dünnen Kiesadern durchsetzt.

Das Vorkommen wurde zuerst 1585 von Großherzog Franz in Abbau genommen, wurde jedoch bald wieder auflässig. Die nächsten Arbeiten werden ab 1832 beschrieben, und obwohl 1868 eine neue Aufbereitungsanlage erstellt wurde, wurde das Bergwerk 1869 bereits wieder aufgelassen. 1885 wurden die Arbeiten unter neuer Leitung wieder aufgenommen, die endgültige Schließung der Mine ist nicht bekannt.

Die Fördermenge war wechselnd, insgesamt, verglichen mit den anderen toskanischen Vorkommen, recht beachtlich. Nach Montecatini und Roccatederighi dürfte dieses Vorkommen zu den reichsten zählen.

Cortese (1930) erwähnt die Niederbringung eines Stollens östlich Montecastelli, der am Liegendkontakt des Gabbros zu den Sedimenten auf eine reiche Cu-Vererzung stieß.

Die Monterufoli-Gruppe (Prov. di Pisa)

Auf dem großen Besitz der Fattoria di Monterufoli gibt es eine Reihe von Vererzungen. Die wichtigste ist wohl Poggio il Caggio, die über längere Zeit (1865-1905) abgebaut wurde. Hier lag das Hauptinteresse auf einem E-W verlaufenden Gang im Gabbro, der, mit Steatit gefüllt, die Vererzung von hauptsächlich Kupferkies und etwas Bornit enthielt (Jervis 1862). Dieser Gang ist von unterschiedlicher Mächtigkeit, kann aber über weite Strecken verfolgt werden. Parallel dazu laufen einige kleine Gangapophysen, die ebenfalls abgebaut wurden. Ein weiteres System von Gängen, N-S streichend und nach W einfallend, mit Diallagserpentin, Steatit, Kalzit und Kupferkies durchkreuzt das E-W laufende und ist nach Ansicht von Jervis sekundär.

Das Vorkommen Botticella in ganz ähnlicher geologischer Position (ca. 1 km östlich) konnte beprobt werden.

Als weitere Fundpunkte sind im Gebiet zu nennen

Ortaccio

Fonte al Fico und

Carbonaione,

bei denen jeweils Prospektionsarbeiten durchgeführt wurden. Die geologische Situation scheint meist ähnlich wie Poggio Caggio: Vererzte Gabbro- oder Basaltgänge im Serpentin.

Boticella Erzmikroskopie

Magnetkies

Pyrit

Magnetit

Hämatit

Goethit

Kupferkies

Die Hauptmasse des Erzes, Magnetkies, wird flächig zu Pyrit, Magnetit und Hämatit umgesetzt. Dabei entstehen Mineralaggregate, deren Größe bereits im submikroskopischen Bereich beginnt (Abb. 8). Wo durch Sammelkristallisation größere Körner entstanden sind, ist oft eine Pseudomorphose von Magnetit nach Hämatit zu beobachten (Abb. 9). In einem Zwischenstadium ist also Hämatit neben Magnetit entstanden. Diese Situation ist außerhalb des Bereiches der Magnetkieszersetzung noch stabil. Mit dem Auftreten von Hämatit ist stets die Anwesenheit geringer Mengen von Fe-Hydroxiden verbunden. In diesen Bereichen liegt das Erz diffus oder in kleinen Aggregaten in der Gangart oder durchzieht diese in Schnüren oder Bändern. Daneben gibt es einige Körner von xenomorpher Zinkblende, die ebenfalls in der Gangart liegt. Bei der Zersetzung von Magnetkies entstehen auch kleinere Mengen von Kupferkies, der dann meist mit Magnetit auftritt, darin eingebettet und auch oft mit Einschlüssen.

Ilvait und Hedenbergit in der Gangart weisen auf eine Kontaktmetamorphose hin. So kann man wohl annehmen, daß der Magnetkies primär durch Abrösten einer Pyritlagerstätte entstanden ist. Nach dem Höhepunkt der Metamorphose setzte die Rückumwandlung in Pyrit und Magnetit/Hämatit ein.

Wie bei vielen anderen Mineralisationen sei hier darauf hingewiesen, daß das beschriebene Handstück der Halde entnommen wurde und daher möglicherweise eine negative Auslese im Sinne des Kupfergehaltes darstellt.

Rio Sancherino (Rocheta, Prov. di Grosseto)

Diese Vererzung befindet sich im Kontaktbereich von Gabbro und Diabas, bzw. Pillow Laven. Assoziiert sind Ophikalzite, der Kontakt zu den hangenden Radio-lariten ist ca. 50 m entfernt. Cortese beschreibt einen Steatitgang von 7-8 m Breite, in dem disseminiert Kupferkies und etwas Bornit auftritt. Das Vorkommen wurde mit mehreren Stollen, Gesamtlänge ca. 200 m, abgebaut. Obwohl die Reste der bergbaulichen Tätigkeit noch erkennbar sind, war es nicht möglich, brauchbares Probenmaterial zu nehmen.

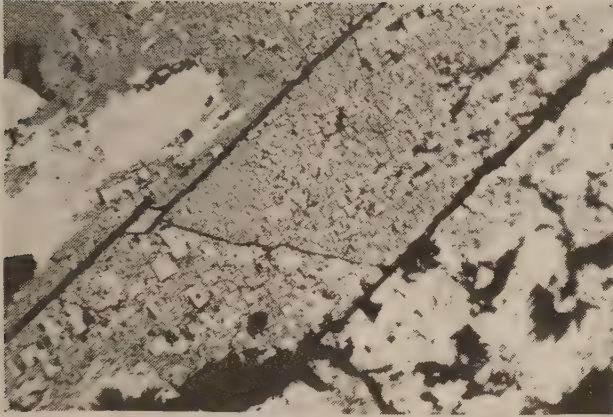


Abb.8: Magnetkies (nicht im Bild) wird zu Pyrit (weiß), Hämatit und Magnetit (beide dunkel) umgesetzt. (X 200)

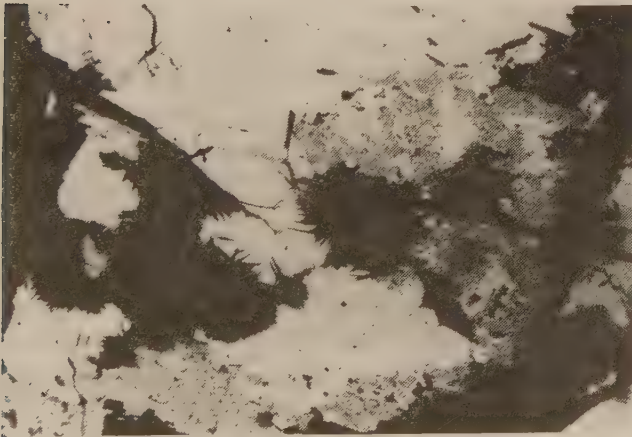


Abb.9: Pseudomorphose von Magnetit (dunkelgrau) nach Hämatit (etwas heller, Reste im Magnetit), in Pyrit. (X 50)

La Corte (Prov. di Grosseto)

Diese Lokalität ist nur von Cortese 1927 erwähnt. Dort wurden ein Schacht und mehrere Stollen niedergebracht und es hieß, daß die Lagerstätte, würde sie mit adequate Mitteln abgebaut, mit der von Montecatini zu vergleichen wäre. Sie wurde jedoch ca. 1900 aufgelassen. Geologische Details sind nicht beschrieben. Obwohl die Lokalität auf der Karte eingetragen ist, konnten keinerlei Hinweise auf bergbauliche Tätigkeit im Gelände gewonnen werden. Das gesamte Areal zeigt im Anstehenden Serpentin.

Micciano (Prov. di Pisa)

In den Ophioliten von Micciano und Libbiano sind Hinweise auf Cu-Vererzungen recht häufig. Die Mineralisationen konzentrieren sich auf die Kontakte Gabbro/Diabas bzw. Gabbro/Sediment und Diabas/Sediment. Cortese (1927) beschreibt eine Zone entlang dem Kontakt der Ophiolite mit den überlagernden Sedimenten, die sich von Micciano aus nach W erstreckt und in verschiedenen Graden vererzt ist. Hier wurden auch die Arbeiten einer französischen Firma von 1906 - 1908 durchgeführt, die mehrere Stollen vortrieb, aber offensichtlich große Probleme mit eindringendem Wasser hatte. Von der Art der Vererzung ist lediglich bekannt, daß es sich um Kupferkies, Pyrit und Bornit handelt. Cortese (1927) deutet die Möglichkeit an, daß der gesamte Liegendkontakt der Galestri ed Palombini Überdeckung vererzt ist. Darüberhinaus beschreibt er ein kleines Vorkommen bei Libbiano, das seiner Ansicht nach ebenfalls mit dem oben genannten in Verbindung stehen könnte.

Montecatini Val di Cecina (Prov. di Pisa)

Die Lagerstätte Montecatini ist die bekannteste und reichste Kupferlagerstätte des gesamten Arbeitsgebietes. Da der tiefere Teil des Bergwerkes (etwa 2/3) überflutet und unterhalb einer Kapelle in ca. 20 m Tiefe der weitere Abstieg durch Einstürze unmöglich ist, war eine Begehung und systematische Beprobung der Lagerstätte nicht möglich. Die Beschreibung der gesamten Situation entstand aus eigenen Beobachtungen, sowie den Beiträgen der folgenden Autoren:

		Lotti	1884
vom Rath	1865	Lotti	1920
Schneider	1884	Cortese	1927
Stelzner-Bergeat	1906	Bertoldi	1939
Delkeskamp	1907	Bertolani	1973

Es sei hier noch kurz auf die verschiedene Verwendung der Gesteinsnamen aufmerksam gemacht. In der alten italienischen Literatur wird oft zwischen Diabas und Gabbro Rosso unterschieden. Dabei wird als Gabbro Rosso der brekzierte und stark oxidierte Anteil des Basalts angesprochen. Lotti hat nun versucht, diese Ungenauigkeit auszuräumen und statt Gabbro Rosso Diabas verwendet. Offenbar um weiteren Verwechslungen vorzubeugen hat er darüberhinaus für den Begriff Gabbro (sensu strictu) die Bezeichnung Eufotide eingeführt. Schneider, der die alte Nomenklatur benutzte, hat die Termini "Diorit" und "Diabas" als Synonyma verwandt.

Geologie

Am Westrand des Era-Grabens sind in der Bruchzone an zwei Stellen Magmatite aufgedrungen: Orciatico und Montecatini. (Abb. 10)

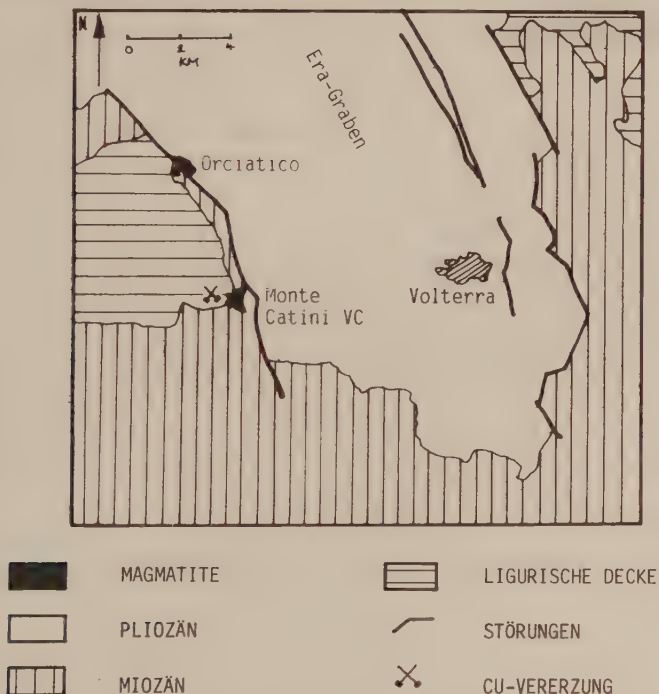


Abb.10: Geologische Lageskizze der Lagerstätte Montecatini

Der Horst wird aus Gesteinen der Ligurischen Serie aufgebaut, wobei direkt westlich Montecatini zwei Ophiolitkörper durch ein Band von Sedimenten getrennt werden. Auch im Liegenden sind, gemäß den Grubenschnitten nach Schneider und Lotti (siehe Abb. 11), die Ophiolitkörper allseitig von stratigraphisch hangenden Sedimenten eingehüllt.

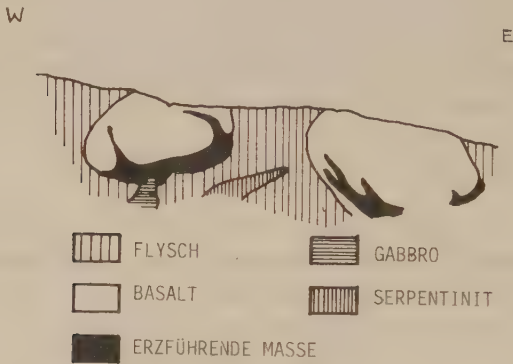


Abb.11: Profil der Lagerstätte Montecatini (nach E. Ridoni)

Der Haupterzgang der Lagerstätte streicht etwa E-W und fällt nach N ein. Der Ausstrich ist ca. 20 m breit, die Mächtigkeit nimmt nach der Tiefe zu. Das Einfallen wird mit der Tiefe immer steiler und schwenkt schließlich nach S um. Die gesamte Vererzung liegt im Diabas, bzw. am Kontakt Diabas/Sediment. In etwa 20 m Tiefe verzweigt sich der Hauptgang in den "Filone Rosso" und den "Filone Bianco", die sich in einer Tiefe von ca. 130 m wieder vereinigen. Der "Filone Rosso" erhielt seinen Namen von der intensiven Rotfärbung des Gangmaterials durch Fe-Oxide. Die "Losima", wie die Italiener das talkige Zersetzungsprodukt der basischen Gesteine nennen, (die älteren deutschen Autoren sprechen von "Letten" oder "Steatit"), ist hier zwischen zwei verschiedene Ausprägungen des Diabas eingeschaltet: Den stark oxidierten Gabbro Rosso und den frischeren Diabas. Die Haupteze Kupferglanz, Bornit und gediegen Kupfer durchsetzen in Adern, Nieren und Anflügen die steatitische Lagermasse. Der Verlauf des Ganges ist sehr unregelmäßig, bisweilen nimmt die Mächtigkeit bis auf wenige cm ab. In Beulen oder Auswölbungen des Ganges in das Nebengestein ist der Erzinhalt oft besonders hoch.

Der "Filone Bianco" war seiner großen Ausdehnung wegen das Hauptabbauobjekt der Lagerstätte. In der Taufe der 5. Sohle (ca. 150 m) erreichte er seine maximale Erstreckung von etwa 700 m. Die Lagermasse zeigt in diesem Ast eine ähnliche Ausprägung wie oben beschrieben, nur erscheint sie hier weiß bis grünlich (durch die feinverteilten Bruchstücke des Nebengesteins). Im unteren Teil der Lagerstätte setzt der Gang direkt einem Sattel der liegenden Galestri e Palombini auf und folgt dem Kontakt Diabas/Sediment über eine große Fläche. Die Haupterzführung im "Filone Bianco" besteht aus Kupferkies mit untergeordnet Bornit (kein gediegen Kupfer). Auch in diesem Gang finden sich Anreicherungen in den unregelmäßig geformten Partien. Das Erz tritt dann massig auf und erreicht in den größten Körpern bis 300 m³ Inhalt. Daneben ist das Erz im Steatit in dünnen Adern und Anflügen auf den Gesteinbruchstücken zu finden. Eine weitere Ausprägung sind die knollenartigen Bildungen in den verschiedensten Größen, die, außen mit Serpentin oder Steatit bedeckt, im Innern oft schalenartigen Aufbau zeigen. Der Schalenaufbau scheint dabei keinem besonderen System zu folgen; der Kern kann aus Kupferkies oder Bornit bestehen, bisweilen finden sich auch gediegen Kupfer oder Kupferglanz als Kern. Mächtige Körper von Serpentin mitten in der Gangmasse erwecken bisweilen den Eindruck, der Gang sei vertaubt; dahinter geht die Vererzung jedoch meist normal weiter. Diese Körper sind oft selbst mit kleineren Erzimprägnationen versehen. Unterhalb der 8. Sohle endet die Vererzung plötzlich mit einem riesigen runden Block massiven Erzes (hauptsächlich Bornit). Unterhalb setzt sich die normale Gangausprägung zwar weiter fort, ist jedoch praktisch taub. In Klüften und Drusen, besonders in Hohlräumen tauber Gesteinstrümmer finden sich Aggregate von Calcit und verschiedenen Zeoliten: Analcim, Natrolit, Prehnit, Laumontit, Thomsonit und Datolith. Quarz und Chalzedon spielen eine untergeordnete Rolle. Der Gang ist überall von Bewegungsflächen durchsetzt, die sich am Kontakt zum Nebengestein besonders häufen. Durch diese Bewegungen sind auch Linsen des Nebengesteins in das Gangmaterial eingeschuppt worden. Einige sekundäre Adern erstrecken sich in das Sediment, normalerweise jedoch ist eine scharfe Abgrenzung zum Sediment erkennbar.

Erzmikroskopie

Das für die mikroskopische Untersuchung vorhandene Material stammt teilweise aus der Sammlung der Universität Florenz, teilweise aus den Resten des Materials in Montecatini selbst. Nach den dort erhältlichen Angaben entspricht

das Material in etwa dem verbreitetsten Erztyp, also der an die talkige Zersetzungsmasse gebundenen Ausprägung.

Nach der mikroskopischen Untersuchung läßt sich das Erz in zwei Haupttypen einteilen:

- I) Eine Paragenese mit vorwiegend Kupferkies, daneben wechselnde Anteile von Bornit, der weitgehend von Kupferkies verdrängt wird, sowie Zinkblende, Pyrit und untergeordnet isotroper Kupferglanz mit Kupferkiesentmischungen.
 - II) Eine Paragenese mit vorwiegend Bornit, anisotropem, teilweise lamellarem Kupferglanz, Zinkblende, Hämatit, sowie etwas Pyrit und Kupferkies.
- Zwischen den beiden Ausprägungen sind Übergänge vorhanden.

Typ I

Oft fast reiner Kupferkies mit einigen Resten von Bornit, daneben Zinkblende, wenig Pyrit und Kupferglanz. Der Kupferkies ist meist flächig ausgebildet mit wechselnden Anteilen von Gangart, bisweilen ganz in eine Matrix von Quarz eingebettet. Der massige Kupferkies schließt die anderen Erze meist völlig ein. Zersetzung durch Covellin ist nicht zu beobachten. Der wenige Pyrit ist meist idiomorph in Gangart.

Der aus den großen Kupferkiesflächen verdrängte Bornit (Abb. 12) rekristallisiert auf Klüften und zeigt dann bisweilen auch Sprossung in den Kupferkies hinein (Abb. 13). Die Zinkblende, lokal oft angereichert, tritt in rundlichen oder lappigen Aggregaten auf und zeigt stets Entmischungen von Kupferkies.

Den Übergang zum Typ II bilden feinkörnige Erze, in denen isotroper Kupferglanz neben dem vorherrschenden Kupferkies stabil ist. Bornit wird hier in großen Mengen zu Covellin umgesetzt. Der lappige Kupferkies verdrängt auf den Klüften sitzende Reste von Bornit und Covellin. Der isotrope Kupferglanz enthält Kupferkiesentmischungen, die sich jedoch stets auf das Korninnere beschränken.

Der Übergangstyp kann auch praktisch kupferglanzfrei sein; dann liegen die wenigen Kupferglanzkörner einschlußfrei im Bornit eingebettet, der mengenmäßig etwa dem Kupferkies entspricht. Covellin ist stets mit Bornit assoziiert.

Typ II

Bornit ist meist das häufigste Mineral, bisweilen ist Kupferglanz ebenso verbreitet. Aggregate von Eisenhydroxiden und Hämatit sind in Schliffen zu

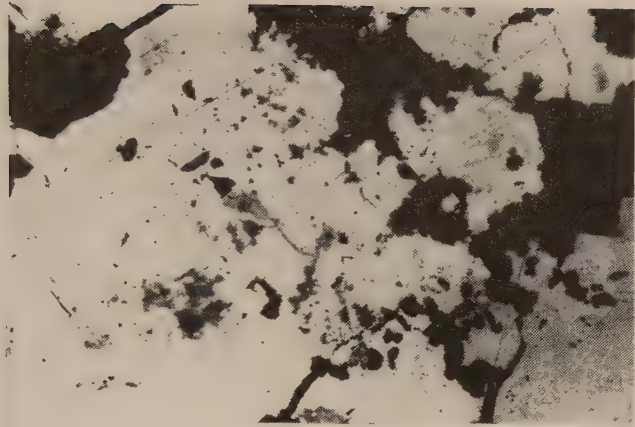


Abb.12: Reste von Bornit (dunkelgrau) im Kupferkies (hellgrau). (X200)

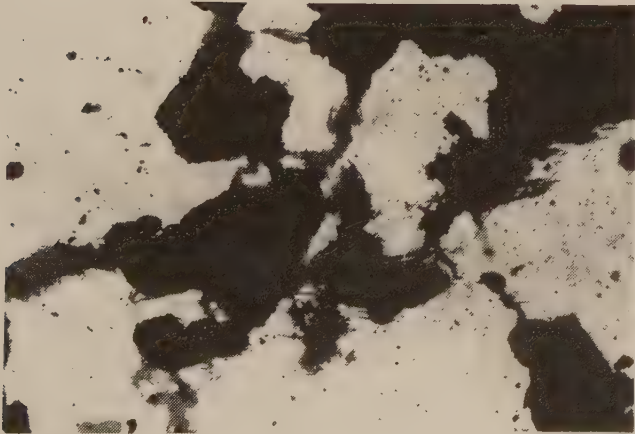


Abb.13: Bornit (dunkelgrau) verdrängt Kupferkies (hellgrau). (X 200)

beobachten, in denen kein Pyrit auftritt. Sie scheinen also die Eisenkomponente bei der Zersetzung des Pyrits aufzunehmen. Im recht massiven Bornit-Kupferglanz Erz liegen verstreut einige Körner Kupferkies. Der hier auftretende Kupferglanz ist stets anisotrop: Entweder lamellarer Kupferglanz, der bereits bei ungekreuzten Nicolls durch Spaltrisse eine Paralleltexur aufweist, mit Covellin und Hämatit, oder der rosagraue Kupferglanz (Ramdohr, 1975), ein deutlich anisotropes Mineral, das also vielleicht Betehtinit oder Lautit entspricht (Ramdohr, 1975). Es tritt in den Spaltrissen zwischen den derben Bornitkörnern auf und kann wohl auch die Fe-Komponente des Pyrits aufnehmen, da es sich in seinem Auftreten mit dem Pyrit ausschließt.

Da die räumliche Anordnung der verschiedenen Typen und ihre Verbreitung in der Lagerstätte nicht bekannt sind, ist eine konsequente genetische Deutung schwierig. Die einzelnen Schiffe scheinen jeweils eine Verringerung des Fe-Gehaltes anzudeuten, wobei Pyrit und Kupferkies zersetzt und in Hämatit, Bornit und Kupferglanz umgewandelt werden. Die letzte Phase scheint also ein Fe-armes, stark Cu-angereichertes Erz zu sein, bei dem deszendente Umsetzungen zu Covellin einsetzen.

Die beobachteten Typen stellen also wohl nicht strikt aufeinanderfolgende Stadien einer einzigen Entwicklung dar, sondern zeigen wohl eher den gemeinsamen Trend verschiedener gleichzeitiger Bildungen. Der Übergangstyp zwischen den oben genannten Ausprägungen könnte jedoch tatsächlich die Vorstufe des Typs II sein, da die anisotropen Kupferglanze nach Ramdohr (1975) stets die Zerfallsprodukte isotropen Kupferglanzes sind.

Insgesamt ist Montecatini in seiner jetzigen Erscheinung wohl die späte Phase einer früher Pyrit-reichen Lagerstätte, die mit fortschreitender Entwicklung eine sukzessive relative Anreicherung von Kupfer erfuhr.

Vergleicht man diese Überlegungen mit der Arbeit von Bertolani und Rivalenti (1973), so ergeben sich zwar einige Unterschiede in den einzelnen Mineralparagenesen, was wohl auf das verschiedene Untersuchungsmaterial zurückzuführen ist, der Entwicklungstrend und die Entwicklungsphasen werden jedoch ähnlich interpretiert. Mit Hilfe mikroskopischer und röntgenographischer Methoden werden 3 Entwicklungsstadien gezeigt:

1. Eine Hochtemperaturphase mit ca. 400°C , die der Autometamorphose mit Serpentinisierung und Spilitisierung zugeordnet wird.
2. Die zweite und für die Charakteristik der Lagerstätte wichtigste Phase ist eine Anreicherung des Kupfergehaltes bei ca. $200-100^{\circ}\text{C}$.

3. Die dritte, deszendente Phase bringt nur einige Alterationen, z. B. die Umwandlung zu Covellin.

In die geologische Entwicklung lassen sich diese Phasen wohl folgendermaßen einordnen: Die erste Phase erfolgte mit der Spilitisierung des Ophiolitkörpers, also direkt im Anschluß an die magmatische Bildung. Die zweite Phase, die für die Lagerstättenbildung wichtigste, ist mit der tektonisch-magmatischen Entwicklung der Deckenüberschiebung, Grabenbruchtektonik und dem damit verbundenen Vulkanismus als Energiespender zu korrelieren. Die dritte Phase entspricht der Abkühlungsphase und der einsetzenden Verwitterung.

Damit ist die für die Lagerstättenbildung wichtigste Phase durch den jungen Magmatismus initiiert worden.

Geschichte

Es ist nicht mit Sicherheit festzustellen, ob die Grube Camporciano (bei Montecatini) bereits zu etruskischen Zeiten abgebaut wurde, jedoch ist es anzunehmen, da die Gruben von Campiglia und andere in dieser Gegend von den Etruskern abgebaut wurden und weil gerade im etruskischen Volterra viele Kupferarbeiten gefertigt wurden.

Die erste sichere Erwähnung findet sich 1513. Von Großherzog Cosimo I. wurden 1562 neue Aufschlußarbeiten vorgenommen und von seinem Sohn fortgesetzt, bis die Pest 1630 alle Aktivitäten zum Erliegen brachte. 1636 wurde eine Wiederaufnahme der Arbeiten versucht, die jedoch durch den Tod einer Anzahl von Bergleuten scheiterte.

1827 begann unter der Leitung des Ing. Augusto Schneider und mit der Finanzierung durch verschiedene Gesellschaften die Blütezeit der Mine Montecatini, die bis etwa 1860 immer höhere Produktionszahlen erreichte (ca. 3000 t Cu/Jahr). Danach zeigten sich allmählich die Grenzen der Reserven, die Produktionszahlen sanken, bis der Abbau 1905 von der Gesellschaft eingestellt wurde. Daraufhin bildete sich eine Kooperative der Bergarbeiter, die bis 1907 weitere Aufschlußarbeiten vornahm, sich dann jedoch mangels Erfolges auflöste. Am 12.10. 1907 wurde die Mine endgültig geschlossen.

Zwischen 1950 und 1963 wurden verschiedene Versuche unternommen, den Abbau wieder zu reaktivieren. Nacheinander wurden verschiedene Teile des Bergwerkes entwässert und untersucht, jedoch ohne Erfolg.

Miemo (Prov. di Pisa)

Am Kontakt Serpentin/Diabas, nahe den überlagernden Sedimenten finden sich die Alterationsprodukte eines serpentinierten Olivingabbros. Am Kontakt Ophiolit/Sediment tritt eine heiße Quelle zutage. In linsenförmigen Körpern verteilt befindet sich hier eine Vererzung, die wohl wegen ihrer Ähnlichkeit und Nähe zu Montecatini in ihrer Wichtigkeit überschätzt wurde. Genaueres über den Erzinhalt und die Art der Vererzung ist nicht bekannt, es wurden jedoch geringe Mengen Erz gefördert.

Ursprünglich wurde die Exploration in diesem Gebiet von A. Schneider begonnen und schien zu Beginn befriedigende Ergebnisse zu liefern. Warum dann die Arbeiten abgebrochen wurden ist nicht bekannt. Möglicherweise wurden Wassereinbrüche zum Problem, wie es auch anfangs dieses Jahrhunderts war, als die Montecatini-Gesellschaft ein weiteres Mal versuchte, hier den Abbau zu reaktivieren. Während der verschiedenen Epochen wurden an zwei Lokalitäten verschiedene Stollen und Schächte mit einer Länge von mehr als 1 km erstellt.

Orciatico

Cortese beschreibt drei Lokalitäten in der Gegend um Orciatico, an denen Vererzungen gefunden wurden. Bergbauliche Tätigkeit wurde jedoch nirgends entwickelt. Nach der Beschreibung liegen die Vererzungen jeweils im Diabas, nahe dem Kontakt zu den Sedimenten.

Riparbella (Prov. di Pisa)

Dieses Vorkommen ist in einem Gutachten von Delkeskamp (1906) ausführlich beschrieben worden. Darüberhinaus findet es Erwähnung bei Cortese (1927, 1930) und Lotti (1910).

Die Profile Delkeskamps zeigen mit der geologischen Karte nur unbefriedigende Übereinstimmung, so daß die von ihm gegebene Interpretation vorsichtig beurteilt werden sollte. Während im Text immer wieder auf die Bindung der Vererzung an den Kontakt Serpentin/Diabas, manchmal auch auf das Auftreten von schlierenartigem Gabbro verwiesen wird, ist andererseits die Nähe zum Kontakt der Decksedimente immer wieder erwähnt. Aus den Größenberechnungen zum Inhalt der Lagerstätte (nach Delkeskamp) geht hervor, daß er das Volumen eines Körpers berechnet hat, der mehr oder weniger parallel zur Überdeckung nach W abtaucht.

Der eigentliche Erzträger ist wiederum eine weiße, talkige Zersetzungsmasse (Losima), in die das Erz in verschiedenen Formen eingelagert ist. Knollenförmige Körper wechselnder Größe, die oft schalenartigen Aufbau zeigen, sind mengenmäßig etwa gleich verbreitet wie Gänge, die in verschiedener Dicke und Dichte die Losima durchsetzen. Daneben gibt es noch diffuse Verteilung von kleinsten Erzkörnern in der Lagermasse. Die Erzminerale sind vorwiegend Kupferkies, daneben Kupferglanz und Buntkupfererz, selten ist Zinkblende zu finden. Die hier wiedergegebene Beschreibung stammt von der Konzession I westlich Riparbella, trifft jedoch mit praktisch gleichen Umständen auf drei weitere Konzessionsgebiete in der näheren Umgebung zu. Vor den Arbeiten von Delkeskamp waren hier bereits verschiedene Stollen vorgetrieben worden, die jedoch mit den Schwierigkeiten, die durch die mangelnde Festigkeit des Gesteins entstanden, nicht zurecht kamen und deshalb eingestellt wurden. Obwohl Delkeskamp nach gründlicher Bearbeitung des Gebietes mit großem Enthusiasmus über die Möglichkeiten schreibt, ist es offensichtlich nie zum Abbau in wirtschaftlichem Sinne gekommen. Seine grundsätzliche Vorstellung, daß die Erze mit zunehmender Teufe immer reicher werden, wie es tatsächlich in Montecatini der Fall war, hat ihn wohl die Situation überschätzen lassen. Die geologischen Positionen der beiden Lagerstätten unterscheiden sich in einem entscheidenden Merkmal: In Montecatini sitzt die Lagerstätte im Liegenden wiederum den stratigraphisch hangenden Galestri e Palombinbi auf, die hier zusätzlich noch einen Sattel bilden, dem die Vererzung deutlich folgt. Daraus ergibt sich wohl der Erzreichtum mit zunehmender Teufe. In Riparbella jedoch fällt die sedimentäre Überdeckung mit flachem Winkel nach W ein; das Liegende des Ophiolitkomplexes wurde nicht angefahren.

Welche Gründe wirklich für die Einstellung der Arbeit ausschlaggebend waren, ist der Literatur nicht zu entnehmen.

Etwa 2 km nördlich Riparbella ist ebenfalls versuchsmäßiger Abbau betrieben worden. An einem der Stollen konnte die Halde beprobt werden.

Im Ophiolitkomplex von Riparbella sind einige weitere Vererzungen bekannt, die in ihrer Mineralogie dem oben beschriebenen Vorkommen ähneln, ihrer geringen Ausdehnung wegen jedoch nicht zum wirtschaftlichen Abbau kamen. Zu ihnen gehören:

Castellina Marittima und östlich davon Monte Vitalba. Hier sind die Vererzungen deutlich an den Kontakt zu den Sedimenten gebunden.

Terricio. Hier liegt eine ähnliche Situation vor wie in Montecatini: Die Ophiolite werden von den stratigraphisch hangenden Sedimenten unterlagert.

Ausläufer der Vererzung erstrecken sich bis in die Sedimente, um sich dort zu verlieren. Bei den Arbeiten wurden größere Erzkörper erschlossen, besonders

nach der Tiefe. Die Arbeiten, in zwei Phasen von verschiedenen Gesellschaften durchgeführt, wurden jedoch aus Wirtschaftlichkeitsgründen wieder eingestellt.

Ein von den bisher besprochenen Vererzungen etwas abweichendes Bild bieten einige Vererzungen in der Nähe von Rosignano Marittima. Hier werden Gabbros von Quarz und Feldspat führenden Gängen durchschlagen, die in verschiedenem Maße mit kristallisiertem Kupferkies versetzt sind.

Erzmikroskopie

Pyrit

Magnetit

Zinkblende

Kupferkies (mit Idait)

Hämatit

Fe-Hydroxide

Pyrit, meist kataklastisch, ist weitaus häufigstes Mineral und wird von Magnetit verdrängt. Die Verdrängung erfolgt vorzugsweise entlang von Lamellen, die der Pyrit wohl bei der Pseudomorphose nach Magnetkies nachgezeichnet hat. Als Hinweis auf diese Entwicklung dienen unter anderem Bird's Eye-Strukturen (Abb. 14). Eine weitere Möglichkeit der Verdrängung bietet die Spaltbarkeit des Pyrit, entlang derer sich Magnetitkörper ähnlich Perlschnüren aufreihen, die stark an Entmischungen erinnern (Abb. 15). Beide Verdrängungsformen sind in verschiedenen Stadien zu beobachten.

Zinkblende, stets xenomorph, zeigt meist flächige Entmischungen von Kupferkies. Teile einiger Körner jedoch, wie die Konsequenz eines Zonarbaues wirkend, sind "rein".

Hämatit, stets mit geringen Mengen von Fe-Hydroxiden, war wohl zuerst mit Magnetit koexistent, wird aber nun von Magnetit verdrängt, wie Pseudomorphosen von Magnetit nach Hämatit zeigen (Abb. 16). Kupferkies, meist klar, ist in einigen Fällen nach Bornit gesproßt, wie die Idait-Innenstruktur zeigt (Ramdohr 1976) (Abb. 17).

Als älteste im Anschliff sichtbare Phase ist Magnetkies einzuordnen, nach dem dann Pyrit gesproßt ist, der nun wiederum von Magnetit und Gangart verdrängt wird. Die Zuordnung der anderen Minerale in diese Abfolge ist nicht eindeutig. Zinkblende war wohl eine frühe Phase, die später teilweise die Möglichkeit

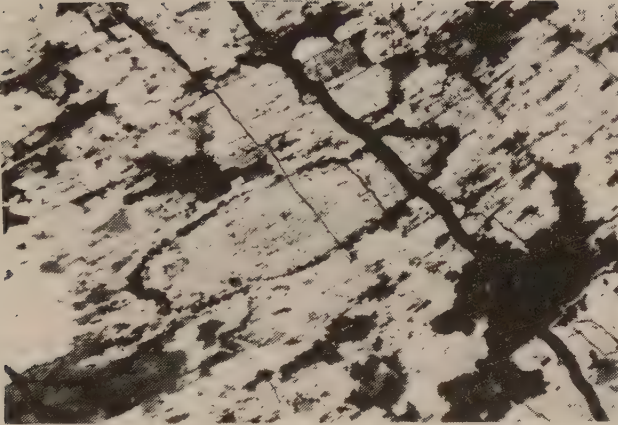


Abb. 14: Pyrit verdrängt Magnetkies und zeichnet dabei Bird's Eye-Strukturen nach. Daneben Pseudomorphosen von Magnetit (dunkelgrau) nach Hämatit (mittelgrau). (X 50)

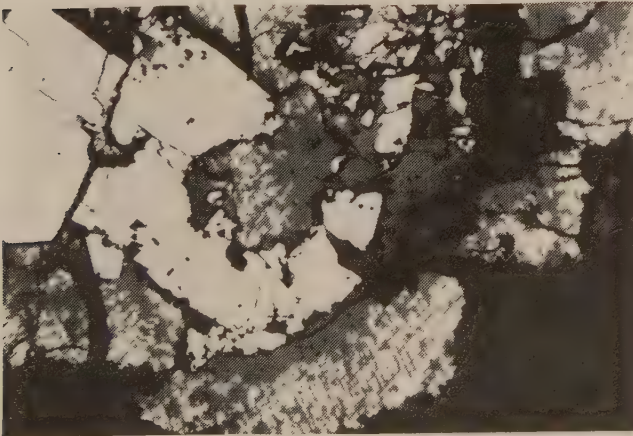


Abb. 15: Magnetit (dunkelgrau) sproßt in Pyrit orientiert nach dessen Spaltbarkeit. (X 100)

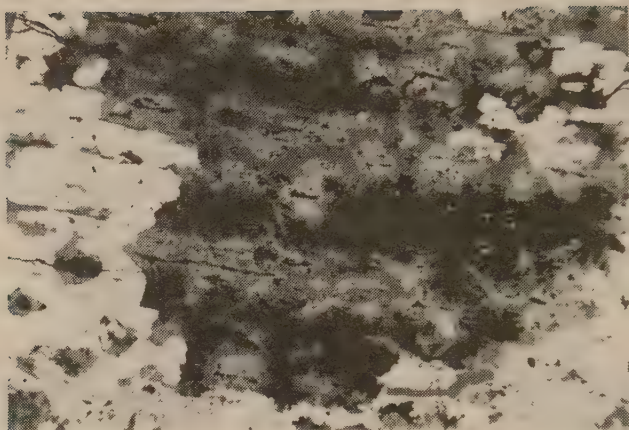


Abb.16: Pseudomorphose von Magnetit (dunkelgrau) nach Blättermagnetit (etwas heller, im Magnetit) neben Pyrit. (X 50)

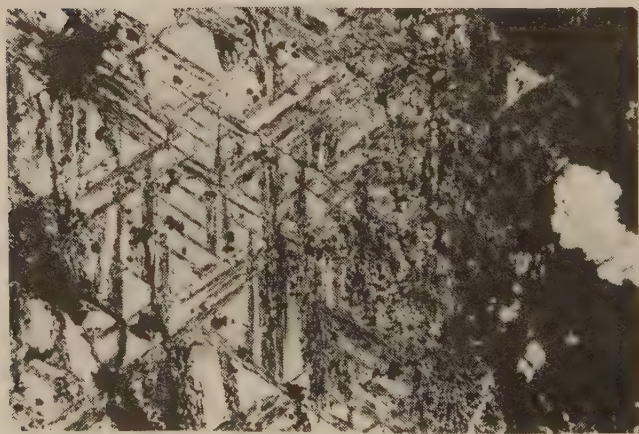


Abb.17: Kupferkies mit Idait-Innenstruktur. (X 200)

zur Entmischung erfuhr; diesem Ereignis kann wohl auch die Umwandlung von Bornit in Kupferkies und Idait zugeordnet werden. Da eine primäre Magnetkies-lagerstätte in den Ophioliten zunächst ungewöhnlich erscheint, bietet sich ein Vergleich der Lagerstätte mit Botticella an, wo eine ganz ähnliche Entwicklung vorliegt.

Cetine (Poggio Cornocchio) (Prov. di Pisa)

Nordöstlich Volterra und Monte Nero befindet sich ein schmaler, NW-SE streichender Körper von Ophioliten, dessen NW-Teil vorwiegend aus Diabas aufgebaut ist. Der südliche Kontakt zu den Sedimenten ist tektonisch, der nördliche zeigt die normale stratigraphische Abfolge. Dieser Kontakt ist vererzt. Die Lagermasse besteht aus den Zersetzungsprodukten von Diabas und Gabbro; sie ist weiß und talkig, wie auch für die anderen Lagerstätten typisch (Losima). Nach Lotti streicht die Gangmasse NW-SE und fällt im oberen Teil nach SW, in größerer Teufe nach NE ein. Der Erzinhalt, bestehend aus Kupferkies und eisenreichem Bornit ist in der Lagermasse in Form von Knollen verschiedener Größe oder als Gängchen verteilt; an den Ausbuchtungen und Unregelmäßigkeiten des Kontakts ist das Erz besonders angereichert. Nach Angaben der alten Bergleute nahm die Vererzung mit der Teufe, ähnlich wie in Montecatini, qualitativ und quantitativ zu.

Nach Montecatini, Roccatederighi und Montecastelli scheint Cetine die produktivste der toskanischen Kupfer-Lagerstätten gewesen zu sein. Seit 1872, als man einen großen Block hochwertigen Erzes in den Sedimenten fand, wurden unter der Leitung des Besitzers, eines Engländers, die Aufschluß- und Abbauarbeiten durchgeführt, während derer ein Schacht von 84 m Tiefe sowie weite Strecken von Stollen vorgetrieben wurden. Der Abbau war, den alten Beschreibungen zufolge, wirtschaftlich, wurde jedoch nach dem Tod des Engländers und seines Sohnes durch einen Unfall in der Grube eingestellt.

Zur mikroskopischen Untersuchung stand nur Haldenmaterial zur Verfügung, das in seiner Ausprägung deutlich von der Literaturbeschreibung differiert. Das Erz ist durch eine enge Verwachsung mit Quarz sehr dicht. Haupterz ist Kupferkies, daneben ganz geringe Mengen Pyrit, Zinkblende und Hämatit. Quarz hat Magnetit pseudomorph verdrängt, wie an einigen Gangarteinschlüssen im Kupferkies deutlich wird. Die untersuchten Stücke ähneln in makroskopischen und mikroskopischen Gesichtspunkten den Erzen Liguriens, das Verhältnis Kupferkies/Pyrit ist jedoch stark zugunsten des Kupferkieses verschoben.

Botro Aqua Calda (Prov. di Firenze)

Nach der Beschreibung von Lotti befindet sich hier eine Vererzung am Kontakt von Diabasgängen, die Gabbro und Diabas durchschlagen. Tektonische Beanspruchung weist auf Bewegungen parallel zu den Gängen hin. An verschiedenen Stellen im Gebiet wurden Aufschlußarbeiten durchgeführt, zum Abbau ist es jedoch offensichtlich nicht gekommen.

San Biagio (Prov. di Pisa)

Etwa 1 km nördlich Montaione befindet sich der mit geringer Fläche ausstreichende Ophiolitkörper von San Biagio. Zwei verschiedene Gabbros, die an einer $\pm$ N-S verlaufenden Linie aneinandergrenzen, bilden den Hauptteil des Komplexes. Am Kontakt befindet sich eine stark zersetzte Zone, die von Erzkörpern verschiedener Größe und Ausprägung durchsetzt wird. Die Gangart ist wiederum das talkige Zersetzungsprodukt (Losima), das für diesen Lagerstättentyp kennzeichnend ist. Vom Kontakt nach Osten ist der Gabbro in verschiedenem Maße zersetzt und teilweise ebenfalls erzführend. Die Erzminerale sind Buntkupfererz, Kupferkies und Fahlerz, wobei dieses zusammen mit Kupferkies besonders in einigen quarzreichen Lagen auftritt.

In zwei Abbauperioden (insgesamt 1850-1898) wurde im Liegenden (80 m) die (stratigraphisch hangende) Sedimenthülle erreicht und die Vererzung praktisch vollständig abgebaut.

III. Vergleich der einzelnen Lagerstätten

Versucht man nun, die Gesamtheit dieser Lagerstätten zu unterteilen, so zeigt sich als verbreitetster Typ die Lagerstätte in einer Zersetzungsmasse am Kontakt zweier magmatischer Gesteine, bzw. am Kontakt magmatisches Gestein/ Sedimentbedeckung. Als Beispiel sind zu nennen: Vallerano, Il Santo, Roccatederighi, Monte Castelli, Rio Sancherino, Montecatini, Miemo, Riparbella I, Cetine und San Biagio.

Als sichere Ausnahmen sind zu betrachten: Poggio Abbà, Pari, Boticella und Riparbella II; bei verschiedenen anderen sind die Angaben zu dürftig, um eine sichere Zuordnung zu erlauben.

Als Charakteristika des oben genannten, verbreitetsten Typs sind zu nennen: Assoziation mit einer thermischen Anomalie, dokumentiert durch magmatische Tätigkeit (Roccatederighi, Montecatini, Orciatico) oder Thermalquellen (Miemo,

Il Santo, Micciano, Botro Aqua Calda), die Nähe zur sedimentären Überdeckung, die Bindung an Störungen oder brekziierte Gesteine, sowie das Vorhandensein einer lettigen, steatitischen Zersetzungsmasse (ital. Losima), die sowohl in den Serpentiniten als auch in die verschiedenen Basaltvarietäten eingelagert sein kann.

Der Mineralgehalt weist geringe Variationen auf. In fast allen Fällen jedoch ist Kupferkies die Hauptphase, meist Pyrit verdrängend, bisweilen finden sich auch sekundäre Bildungen nach Kupferkies (Covellin). Obwohl in der Literatur fast immer Bornit als Erzphase angegeben ist, konnte er nur in einer (Montecatini) der Lagerstätten, von denen Probenmaterial genommen werden konnte, festgestellt werden. Zinkblende dagegen ist in fast allen Vererzungen als Nebenkomponekte enthalten.

Ziehen wir die Genese der Lagerstätte Montecatini heran (siehe Beschreibung Montecatini) und versuchen wir, sie als Modell für den gesamten Typ zu verstehen, so ergibt sich folgender Ablauf:

- I. Bildung von vorwiegend pyritführenden Lagerstätten.
- II. Tektonische Überprägung, die die Zirkulationsräume für die folgende hydrothermale Phase schafft. Während der hydrothermalen Phase wird Pyrit von Kupferkies verdrängt. Diese Phase führt auch zur Zersetzung des Nebengesteins zu "Losima".
- III. Während der ausklingenden hydrothermalen Phase, bzw. übergehend in eine oberflächennahe Verwitterungsphase beginnt der Kupferkies ebenfalls Umwandlungserscheinungen zu zeigen.

Die Diskussion der Phase I sei bis zum folgenden Kapitel "Vergleich der Lagerstättenprovinzen Toskana, Ligurien und Troodos" zurückgestellt.

Phase II, die für die Bildung der jetzigen Form der Lagerstätten entscheidend war, wurde durch eine tektonische Überprägung eingeleitet. Diese Überprägung ist mit der Deckenüberschiebung der Liguriden zu korrelieren, durch die z.B. im Falle Montecatini eine inverse stratigraphische Situation geschaffen wurde (siehe Beschreibung Montecatini). Die Pyritlagerstätten bildeten hierbei Schwächezonen, entlang derer bevorzugt Bewegungen stattfanden (Erläuterung im folgenden Kapitel). Mit dem Ende der Deckenüberschiebung setzt die magmatische Aktivität ein, die die Energie für die hydrothermale Phase liefert. Der Lösungs-transport findet entlang der durch die Tektonik geschaffenen Wege statt, wobei das aus den basischen Gesteinen gelöste und transportierte Kupfer in Form von Kupferkies den Pyrit verdrängt. Gleichzeitig werden die spilitisierten und tektonisch beanspruchten basischen Gesteine

chemisch zersetzt. Schreitet die Wegführung von Eisen weiter fort, so kommt es zu starken relativen Anreicherungen von Kupfer, wie sie in Montecatini zu beobachten sind. Hier wurde durch die Eisenverarmung Kupferkies in Kupferglanz und Bornit umgesetzt. Der chemische Trend der Spilitisierung (Coleman, 1975) bleibt dabei erhalten und wird zusätzlich durch die vorausgegangene mechanische Gesteinszerstörung verstärkt.

Phase III: Während des Abklingens der hydrothermalen Phase dringen nun auch deszendente Wässer ein, die ein oxidierendes Milieu schaffen können (Filione Bianco und Filione Rosso in Montecatini). Dies führt zur Zersetzung des Kupferkieses (z. T. in Covellin), als Endprodukt kann dabei auch gediegen Kupfer entstehen (Ramdohr, 1975). Diese Vorgänge sind mineralogisch und erzmikroskopisch erfaßbar und Phase III zugeordnet.

Von dem oben beschriebenen Grundtyp gibt es verschiedene Abweichungen.

Poggio Abbù

Die Lagerstätte trägt keine Zeichen von hydrothormaler Zersetzung, vielmehr ist die Verfestigung der brekzierten Pillows durch Quarz typisch. Daraus ergeben sich zwei Interpretationsmöglichkeiten:

- a) Die Lagerstätte ist nicht mit Phase II hydrothermal überprägt worden, sondern hat ihren ursprünglichen (Pyritlagerstätten-) Charakter (Phase I) weitgehend erhalten. Nach der schematischen Darstellung der Lagerstätte Troodos nach Searle (1972) wäre dann die Position etwa in der Stockwork-Zone anzugeben; dadurch wäre der relativ hohe Gehalt an Kupferkies und das verbreitete Auftreten von Quarz zu erklären.
- b) Die Lagerstätte ist hydrothermal überprägt worden, der chemische Charakter der Hydrothermen war jedoch abweichend vom Normaltyp. Silikatreiche Lösungen, möglicherweise mit einem hohen Anteil an primärem magmatischen Wasser, könnten die fehlende Gesteinszerstörung und die starke Verbreitung von Quarz ebenfalls erklären.

Casale di Pari

Diese Lagerstätte könnte ebenfalls auf den Grundtyp zurückgeführt werden, wenn man einen vollständigeren Ablauf der Zersetzung und Oxidation der Sulfide annimmt. Die Literaturangaben (die Lagerstätte ist nicht mehr zugänglich) sind jedoch zu unzureichend, um eine sichere Klärung zu erlauben.

Botticella

Diese Lagerstätte weicht in ihrem Mineralinhalt deutlich von allen anderen Lagerstätten ab. Vorherrschendes Mineral ist Magnetkies, bzw. seine Zerfallsprodukte. Kupferkies ist das einzige Kupfermineral. Die Paragenese ist insgesamt sehr eisenreich.

In einigen Partien, die, nach dem Unterschied der beiden Kupferkiesgenerationen zu schließen, Relikte eines älteren Stadiums zeigen und in denen Magnetkies weitgehend erhalten ist, zeigen Verdrängung von Pyrit durch Kupferkies, also eine Entwicklung, die für die weitaus meisten Lagerstätten der Region typisch ist. Möglicherweise gehört also auch Botticella zu dem verbreiteten Typ, hat jedoch durch besonders hohe Temperaturen, die während der Metamorphose erreicht worden sind, eine Abrüstung des Pyrits zu Magnetkies erfahren. Die Gangminerale Ilvaite und Hedenbergit belegen die Kontaktmetamorphose. Botticella ist also wohl nicht als grundsätzlich verschiedener Lagerstättentyp einzuordnen.

Riparbella II

Aufgrund des mikroskopischen Befundes bietet sich eine ähnliche Genese für diese Lagerstätte, wenngleich hier, anders als in Botticella, die regionale Geologie keine Hinweise auf eine thermische Anomalie gibt.

IV. Vergleich der Lagerstättenprovinzen Troodos, Ligurien und Toskana

Die Genese der Lagerstätten des Troodos-Komplexes auf Zypern ist in der Literatur extensiv diskutiert worden (z.B. Constantinou and Govett, 1973; Hutchinson and Searle, 1971; Parmentier and Spooner, 1978).

Dabei werden die Lagerstätten als hydrothermale Ausfällungen am Meeresboden nach dem Aufdringen der Basalte und vor der bald einsetzenden Sedimentation beschrieben. Die immer wieder festgestellte Bindung an Störungen ist damit erklärt, daß die Hydrothermen bevorzugt entlang tektonischer Linien aufsteigen. Ferrario (1973) und Brigo und Ferrario (1974) haben die Kupferlagerstätten in den Ophioliten Liguriens grundsätzlich dem Lagerstättentyp Troodos zugeordnet.

In einer neueren Arbeit haben Ferrario und Garuti (1980) für einen Teil der Lagerstätten eine differenziertere Genese vorgeschlagen. Dies gilt insbesondere für den Teil der Mineralisationen, die sich in den basalen Brekzien

der Ophiolite befinden. So entsprechen also die in Verbindung mit den Basalten auftretenden Mineralisationen dem Genesetyp Troodos, die Mineralisationen in den basalen Ultrabasitbrekzien jedoch stellen eine synd sedimentäre Spezialentwicklung dar.

Diese oder ähnliche Ausprägung ist bei keiner der toskanischen Lagerstätten festgestellt worden. Versucht man darüberhinaus die beiden Provinzen zu vergleichen, so ergeben sich folgende Gesichtspunkte:

Ligurien: Vererzung in der basalen Ultrabasitbrekzie, am Kontakt Basalt/Sediment, bzw. in den Pillows.

Toskana: Bindung an die Nähe Ophiolit/Sedimentkontakt, deutlicher jedoch an Kontakte und Störungen innerhalb der Ophiolite.

Ligurien: In einigen Lagerstätten ist eine vertikale Gliederung nach stockwork- und massiver Ausbildung möglich.

Toskana: Vertikale Ausbildung allenfalls nach Oxidations- und Zementationszone (z.B. Montecatini). Stockworkartige Ausbildung möglicherweise in Poggio Abbu.

Ligurien: Das Erz ist massiver Pyrit mit wechselndem Kupferkiesanteil in silifizierter Matrix.

Toskana: Vorwiegend Kupferkies als Erzkomponente, Ganggestein stark zersetzt und inkohärent, kaum Quarz als Gangart.

Dieser letzte Punkt beinhaltet wohl den deutlichsten Unterschied: Die Lagerstätten Liguriens, besonders die an die Basalte gebundenen, sind massive Pyritlagerstätten, deren Gestein überaus dicht und kompakt ist. Das Erz ist dabei meist feinkörnig in die quarzreiche Matrix eingebettet.

Der vorwiegende Erztyp der Toskana jedoch ist stets von Zersetzungserscheinungen begleitet, meist ohne Quarz, in lockeren, zerrütteten Gesteinspartien.

Dieser Hauptunterschied dürfte wohl auf die verschiedene geologische Entwicklung der beiden Erzprovinzen zurückzuführen sein: Beide Komplexe haben in der alpinen orogenen Phase eine sehr ähnliche tektonische Entwicklung erfahren; die Toskana wurde jedoch darüberhinaus noch von einer magmatischen Phase erfaßt, für die es in Ligurien keinerlei Hinweise gibt. Diese magmatische Phase hat eine starke hydrothermale Tätigkeit in der gesamten Südtoskana ausgelöst und dadurch eine hydrothermale Überprägung der Lagerstätten herbeigeführt, die wohl bis dahin denen Ligurens sehr ähnlich waren.

V. Entwicklung der Kupferlagerstätten der Toskana

Die im oberen Jura bzw. der unteren Kreide gebildeten Ophiolite der Eugeo-synklinale Liguriens werden anschließend an die Platznahme spilitisiert. Während dieser hydrothermalen Metamorphose (Coleman, 1977) werden Pyritlagerstätten am Meeresboden gebildet (Hutchinson, 1973) und anschließend von Sedimenten (Diaspri, Galestri e Palombini) bedeckt. Während der apenninischen Orogenese werden die Ligurischen Einheiten als Decken überschoben, tektonisch überprägt und in verschiedene stratigraphische Positionen transportiert (Giannini and Lazzarotto, 1975). Die darauf folgende magmatische Tätigkeit in der Toskana (ca. 5 mio - 500 000 Jahre, Bortolotti and Passerini, 1970) führte zur Verdrängung und teilweisen Verschiebung der Pyritlagerstätten durch vorwiegend Kupferkies führende Vererzungen. Abhängig von der tektonischen, stratigraphischen oder hydrogeologischen Situation wurden die Pyriterze durch Kupfererze in situ verdrängt oder verlagert und damit die ursprünglichen Lagerstätten weitgehend zerstört. Vereinzelt erfolgte die Neubildung von kleineren Vererzungen vor allem im Serpentinitt und Gabbro und hier wiederum an den Kontakten oder Störungen. Alle in dieser Phase entstandenen Vererzungen haben die Zersetzung des Nebengesteins und eine Verschiebung des Gesamtchemismus gemeinsam.

Die Lagerstättenbildung in der Toskana im Rahmen der geotektonischen Entwicklung

Der Zusammenhang zwischen Lagerstättenbildung und geotektonischer Entwicklung ist seit der neuen Interpretation der globalen Krustenbewegungen ausführlich diskutiert worden (z.B. Stong, 1976). Speziell die Studien, die sich mit den Erscheinungen an Subduktionszonen beschäftigen, beziehen sich auf die Mobilisation von Metallgehalten durch Aufschmelzung von Krustenteilen.

Im Unterschied dazu sind die in dieser Arbeit behandelten Bildungen zwar an den mit Aufschmelzungserscheinungen verbundenen Wärmetransport gebunden, finden jedoch in den obersten Krustenteilen statt, die im Falle der oben genannten Arbeiten meist bereits abgetragen sind und leiten ihren Metallgehalt nicht aus den Intrusionen selbst ab.

Eine weitere Besonderheit besteht in dem oberflächennahen Intrusionsniveau, das hier zu einem außerordentlich steilen geothermischen Gradienten führt. So fehlen an der Oberfläche die Anzeichen einer Regionalmetamorphose. (Die wirklich regionalmetamorphen Gesteine sind einer präalpidischen Metamorphose zuzuordnen, siehe Kap. B II), während mit zunehmender Tiefe kontaktmetamorphe Merkmale rasch zunehmen. Auf der Insel Elba, die die in der Region ältesten Intrusionen aufweist und auf der durch den längeren Zeitraum der Abtragung bereits Intrusionskörper und direkt umgebende Gesteine austreichen, sind die Lagerstättenparameter deutlich unterschiedlich von denen des Festlandes.

Legt man über die Karte der verschiedenen Intrusionsalter eine Karte der Lagerstättenverteilung, so wird deutlich, daß hier, in Abhängigkeit der Intrusionsnähe und damit der Temperatur, ebenfalls eine Zonierung feststellbar ist:

Im Westen liegen die hochtemperierten Skarn-Lagerstätten der Insel Elba, vorherrschend oxidisch, dann weiter im Osten das Areal der Sulfidlagerstätten, während ganz im Osten die jüngsten und oberflächennahen Bildungen der Sb- und Hg-Lagerstätten (Neumann, 1980) folgen.

Gavorrano als Sulfidlagerstätte mag hier zunächst als Ausnahme erscheinen, überprüft man jedoch die Verbreitung der kontaktmetamorphen Überprägung, so zeigt sich, daß dieser kleine Intrusionskörper nur eine lokal stark begrenzte Aufheizung des Nebengesteins erzeugt hat. Dies steht in klarem Gegensatz zu Elba, dessen Oxidationslagerstätten in einem generell höher temperierten Gesteinskomplex anzusiedeln sind.

Das folgende Modell ist das Ergebnis des Versuches, die untersuchte Lagerstättenprovinz in ihrer zeitlich-dynamischen Komponente zu verstehen und, etwas unge-

wöhnlich im Rahmen der konventionellen Geologie, Aussagen zu machen, die künftige Entwicklungen betreffen.

Abb. 17 zeigt ein stark schematisiertes Profil durch die südliche Toskana.

In der obersten Zeile sind zur Orientierung die geographischen Einheiten eingetragen. Die zweite Zeile enthält die Namen der Lokalitäten der magmatischen Gesteine, die dritte deren texturale Natur. In der vierten Zeile ist die Lagerstättenzonierung angedeutet.

Diese Zonierung entspricht jedoch nur dem gegenwärtigen Bild. Die Entwicklung zeigt in der Zeitdimension einen Richtungssinn von W nach E, der bereits dargelegt wurde (Abb. 3). Die Entwicklung führt zur Bildung neuer Intrusiva weiter im E, während von W her die Abtragung voranschreitet und immer tiefere Krustenteile freilegt.

Sieht man die Zonierung der Lagerstätten nicht nur in einem horizontalen, sondern auch in einem vertikalen Maßstab, so ergibt sie sich als Entfernung vom Intrusionsniveau (= Isograde der Anatexistemperatur von granitischen Gesteinen). Trägt man die vertikale Zonierung ebenfalls auf, so sind im W, weit über der jetzigen Oberfläche die Hg-Sb-Lagerstätten zu suchen: sie sind dort längst erudiert. Ganz im E (Montepulciano) wären alle Zonen unter der Oberfläche, am tiefsten die der Oxidlagerstätten. Da die Entstehung der Hg-Sb-Lagerstätten rezent etwa am Monte Amiata stattfindet, ist die Entwicklung der Oxid- und Pyritlagerstätten weiter in E, also etwa in der Gegend von Montepulciano, zu erwarten. Obgleich hier noch keine magmatischen Gesteine dokumentiert sind, zeigt sich die thermische Aktivität bereits in einer großen Anzahl von Thermalquellen in diesem Gebiet. Magmatische und damit vulkanische Tätigkeit entlang des Horstes von Montepulciano ist deshalb in der "nächsten geologischen Zukunft" nicht auszuschließen.

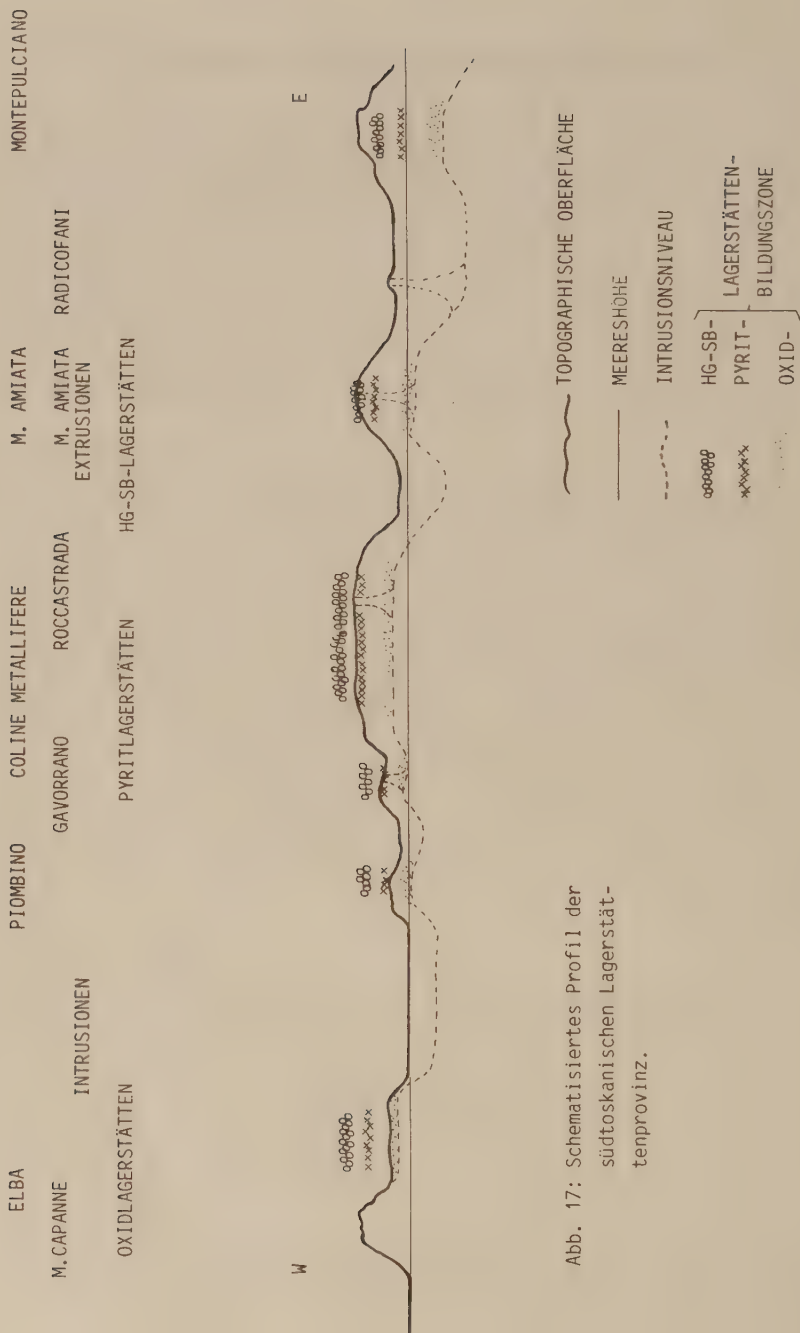


Abb. 17: Schematisiertes Profil der südostkanischen Lagerstättenprovinz.

- ABBATE, E., & SAGRI, M., (1970): The eugeosynclinal sequences. *Sediment. Geol.* 4, 251-340.
- ABBATE, E., BORTOLOTTI, V., & PASSERINI, P. (1970a): Olistostromes and olistoliths. *Sediment. Geol.* 4, 521-557.
- ABBATE, E., BORTOLOTTI, V., PASSERINI, P., & SAGRI, M. (1970b): Introduction to the geology of the Northern Apennines. *Sediment. Geol.* 4, 207-221.
- ABBATE, E., BORTOLOTTI, V., PASSERINI, P., & SAGRI, M. (1970c): The geosyncline concept and the Northern Apennines. *Sediment. Geol.* 4, 625-636.
- ABBATE, E., BORTOLOTTI, V., PASSERINI, P. & SAGRI, M. (1970d): The Northern Apennines geosyncline and continental drift. *Sediment. Geol.* 4, 637-642.
- ARISI ROTA, F. & VIGHI, L. (1971) : Le mineralizzazioni a pirite della Toscana Meridionale. In: *La Toscana Meridionale. Rend. Soc. It. Min. Petr.* 27, 370-402.
- ARNOLD, M.M. (1973) : Etude préliminaire des sulfures des gisements de Niccioleta et de Gavorrano (Toscane). *Comp. Rend. Ac. Sc. Paris, Serie D*, 276, 445-447.
- AZZARO, E., COCCOZZA, T., DI SABATINO, B., GASPERI, G., GELMINI, R. & LAZZAROTTO, A. (1976) : Geology and petrography of the Verrucano and Paleozoic formations of Southern Tuscany and Northern Latium. In: FALKE, H., (Ed.): *The Continental Permian in Central, West and South Europe. Nato Adv. Studi Inst. Series*, 22, 185-195.
- BÄCKER, H. & RICHTER, H. (1973): Die rezente hydrothermale sedimentäre Lagerstätte Atlantis-II-Tief im Roten Meer. *Geol. Rundsch.* 62, 697-737.
- BAGNOLI, G., (1979): Segnalazione di Conodonti devoniani nel Paleozoico della Maremma senese (Nota preliminare) *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat. Mem.*, A, 86.
- BAGNOLI, G., GIANELLI, G., PUXEDDU, M., RAU, A., SQUARCI, P., & TONGIORGI, M., (1978) : The Tuscan Paleozoic: a critical review. In: TONGIORGI, M., (Ed.): *Report on the Tuscan Paleozoic Basement. C.N.R. Internal Report of the "Progetto finalizzato Energetica- Sotto-Progetto Energia Geotermica"-Pisa*, 9-26.
- BAGNOLI, G., GIANELLI, G., PUXEDDU, M., RAU, A., SQUARCI, P., & TONGIORGI, M., (1979) : A tentative stratigraphic reconstruction of the Tuscan Paleozoic Basement. *Boll. Soc. Geol. It.* in press

- BAGNOLI, G. & TOGIORGI, M. (1979) : New Silurian fossiliferous (Mt. Corchia) and Devonian (Monticiano) layers in the Tuscan Paleozoic. Boll. Soc. Geol. It. in press.
- BARBERI, F., BORSI, S., FERRARA, G., INNOCENTI, F., MARINELLI, G., MAZZUOLI, R., (1971): A magmatic province of anatectic origin: The Tuscan-Latinal province. XV U.G.G.I. Congress, Moscow.
- BERTOLANI, M. & RIVALENTI, G. (1973): Le mineralizzazioni metallifere della Miniera di Montecatini di Val di Cecina. Boll. Soc. Geol. It. 92, 635-648.
- BERTOLDI, T. (1939): Note sulla chiusura della Miniera di Montecatini. Interner Report, Archiv RIMIN, Follonica.
- BODECHTEL, J. (1965): Zur Genese der Eisenerze der Toskana und der Insel Elba. N.Jb. Miner. Abh., 103-2, 147-162.
- BORSI, S., FERRARA, G. & MAZZUOLI, R. (1965): Studio petrografico e datazione con i metodi K/Ar e Rb/Sr di una roccia granitica presso Roccastrada (Grosseto). Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., 72 (1), 1-24.
- BORSI, S., FERRARA, G. & TONGIORGI, E. (1967): Determinazione con il metodo K/Ar dell'età delle rocce magmatiche della Toscana. Boll. Soc. Geol. It., 86 (3), 403-410.
- BORSI, S. & FERRARA, G. (1971): Studio con il metodo K/Ar dei rapporti cronologici tra le rocce costituenti il complesso intrusivo dell'Iso-la d'Elba. Rend. Soc. Ital. Min. Petr. 27, 324.
- BORTOLOTTI, V. & PASSERINI, P. (1970): Magmatic activity. Sediment. Geol. 4, 599-624.
- BORTOLOTTI, V., PASSERINI, P., SAGRI, M. & SESTINI, G. (1970): The miogeosynclinal sequences. Sediment. Geol. 4, 341-444.
- BRIGO, L. & FERRARIO, A. (1974): Le mineralizzazioni nelle ofioliti della Liguria Orientale. Rend. Soc. Ital. Min. e Petr. 30 (1), 305-316.
- CATALDI, R. & ROSSI, A., SQUARCI, P., STEFANI, G. & TAFFI, L. (1970): Contribution to the knowledge of the Larderello region. Remarks on the Travale Field. Geothermics, Spec. Issue No 2, UN Symposium on the development and the use of geothermal resources, Pisa, vol. 2 (part 1) 587-602.
- COCOZZA, T., GASPERI, G., GELMINI, R. & LAZZAROTTO, A. (1974): Segnalazione di nuovi affioramenti paleozoici (Permo-Carbonifero?) a Boccheggiano e tra Capalbio e i Monti Romani (Toscana Meridionale - Lazio settentrionale). Boll. Soc. Geol. It., 93, 47-60.

- COCCOZZA, T., COSTANTINI, A., LAZZAROTTO, A. & SADRELLI, F. (1978): Continental Permian in Southern Tuscany (Italy). In: TONGIORGI, M. (Ed.) Report on the Tuscan Paleozoic Basement. C.N.R. International Report of the "Progetto finalizzato Energetica- Sottoprogetto Energia Geotermica" Pisa, 35-49.
- COCCOZZA, T. & VAI, G.B. (1978): Paleozoic of Tuscany within the Paleogeographic evolution of Europe. In: TONGIORGI, M. (Ed.): Report on the Tuscan Paleozoic Basement. C.N.R. Internal Report of the "Progetto finalizzato Energetica- Sottoprogetto Energia Geotermica" -Pisa, 51-58.
- COLEMAN, P.J. (1976) Ophiolites. Berlin.
- CORSINI, F., CORTECCI, G., LEONE, G. & TANELLI, G. (1979): Sulfur isotope study of the Skarn- (Cu-Pb-Zn) sulfide deposit of Valle del Temperino, Campiglia Marittima, Tuscany, Italy. Rend. Soc. It. Min. Petr., 35, 457.
- CORTECCI, G., LATTANZI, P., LEONE, G., POCHINI, A. & TANELLI, G. (1979): Gli isotopi dello zolfo dei giacimenti a pirite di Niccioleta, Gavorrano, Boccheggiano e Ritorto (Toscana Meridionale). Soc. It. Min. Petr., Congresso di Bressanone, Riassunti, 36.
- CORTESE, (1927): Giacimenti cupriferi in Italia. Interner Report, Archiv RIMIN, Follonica.
- CORTESE, (1930): Giacimenti cupriferi delle rocce basiche terziarie. Interner Report, Archiv RIMIN, Follonica.
- COSTANTINOU, G. & GOVETT, G. (1973) : Geology, Geochemistry and Genesis of Cyprus sulfide deposits. Econ. Geol. Vol. 68, 843-858.
- DALLAN NARDI, L. & NARDI, R. (1975): Structural Model of Italy. Edited by Ogniben et al. Quarterni della Ricerca Scientifica, C.N.R. Nr.9, 203-255
- DELKESKAMP, R. (1906): Das Kupfervorkommen zu Riparbella (Cecina) in der Toscana. Gutachten München.
- DELKESKAMP, R. (1907): Das Kupfervorkommen zu Riparbella (Cecina) in der Toscana. Zeitschr. für prakt. Geologie, 15, 393-437.
- DESSAU, G., DUCHI, G. & STEA, B. (1972): Geologia e depositi minerari della zona Monti Romani- Monteti (Comuni di Manciano e Capalbio (Grosseto) ed Ischia di Castro (Viterbo)). Mem Soc. Geol. It. 11 (2), 217-260.
- DESSAU, G., LEONARDELLI, A. & VIGHI, L. (1975) Toscana Memorie illustrative della Carta Mineraria d'Italia. Serv. Geol. d'Italia, 14, 85-114.

- EVERNDEN, J.F. & CURTIS, G.H. (1965): Potassium-argon dating of late cenozoic rocks in east Africa and Italy. *Curr. Anthropol.* 6, 343-362.
- FERRARA, G., HIRT, B., MARINELLI, G. & TONGIORGI, E. (1961): Primi risultati sulla determinazione con il metodo del rubidio-stronzio dell'età di alcuni minerali dell'Isola d'Elba. *Boll. Soc. Geol. Ital.* 80 (2), 145-150.
- FERRARIO, A. (1973): I giacimenti cupriferi nelle pillow-lavas della Liguria orientale. *Rend. Soc. Ital. Min. e Petr.* 29 (2), 485-495.
- FERRARIO, A. & GARUTI, G. (1980): Copper deposits in the Northern Apennine Ophiolites (Italy). *Min. Depos.* in press.
- FRANCESCHELLI, M.: (1978): The phyllites of the Boccheggiano Formation (Southern Tuscany)-Petrographic outlines. In: Report on the Tuscan Paleozoic Basement. C.N.R. Internal Report of the Progetto finalizzato Energetica- Sottoprogetto Energia Geotermica" Pisa, 67-70.
- FREISL, P.P. (1978): Geologische Kartierung der Ophiolitmasse nordöstlich von Serrazzano (Provinz Pisa) verbunden mit geochemischen Untersuchungen an Erzkonzentrationen in benachbarten Ophioliten. Unveröff. Diplomarbeit München.
- FÜCHTBAUER, H. & MÜLLER, G. (1977): Sedimente und Sedimentgesteine. Stuttgart.
- GIANELLI, G. & PUXEDU, M. (1978): Some observations on the age and genesis of the sulfide deposits within the Boccheggiano Group (Southern Tuscany). 69. Congresso della Soc. Geol. It. Perugia, in Press.
- GIANNINI, E., LAZZAROTTO, A. & SIGNORINI, R. (1971) Lineamenti di stratigrafia e di tettonica. In: La Toscana Meridionale. *Rend. Soc. Ital. Min. Petr.*, 27, 33-168.
- GIANNINI, E. & LAZZAROTTO, A. (1975): Tectonic evolution of the Northern Apennines. In: (SQUYRES, C.H. Ed.) *Geology of Italy II*. Tripolis.
- HARTMANN, M. & NIELSEN, H. (1969): $\delta^{34}\text{S}$ Werte in rezenten Meeressedimenten und ihre Deutung am Beispiel einiger Profile der westlichen Ostsee. *Geol. Rundsch.* 58, 621-655.
- HUTCHINSON, R. & SEARLE, D. (1971): Stratabound pyrite deposits in Cyprus and relations to other sulfide ores. *Soc. Mining Geologists Japan, spec. Issue* 3, 198-205.

- JENKS, W.F. (1975): Origin of some massive pyrite deposits of Western Europe. *Econ. Geol.* 70, 488-498.
- JERVIS, G. (1862): Mineral resources of central Italy, including a description of the mines and marble quarries. London.
- KEMP, A.L.W. & THODE, H.G. (1968): The mechanism of the bacterial reduction of sulfate and sulfite from isotope fractionation studies. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 32, 71-91.
- KIYOSU, Y. (1980): Chemical reduction and sulfur isotope effects of sulfate by organic matter under hydrothermal conditions. *Chemical Geology* 30, 47-56.
- KRIESCH, C. (1979): Geologische Kartierung eines Gebietes südlich von Micciano und Libbiano. Geochemische Untersuchung eines Quarzganges bei Castel di Pietra. Unveröff. Diplomarbeit München.
- LOTTI, B. (1884): La miniera cuprifera di Montecatini e suoi dintorni. *Boll. Com. geol. D'Italia*, 11/12, 359-394.
- LOTTI, B. (1886): Descrizione geologica dell'isola d'Elba. *Mem. Descr. Carta Geol. d'Italia*, 11.
- LOTTI, B. (1901): Sui depositi ferriiferi d'Elba e della regione litoranea tosco-romana. *Rass. Min.*, 15, 3-6.
- LOTTI, B. (1909): Sui rapporti d'origine fra i gessi del calcare retico e i giacimenti metalliferi della Toscana. *Rass. Min.* 30, 3-13.
- LOTTI, B. (1910): Geologia della Toscana. *Mem. Descr. Carta Geol. d'Italia*, 3.
- LOTTI, B. (1920): Per una ripresa dei lavori nel giacimento cuprifero di Roccatederighi. *Rass. Miner. Metall. e Chim.*, 52/5 77-79.
- LOTTI, B. (1928): I depositi dei minerali metalliferi. Ed. L'Ind. Min., Roma.
- LOTTI, B. (1930): Sui rapporti genetico-tettonici del giacimento di pirite del Isola del Giglio con quello di Gavorrano. *La Min. Ital.* 14, 206-209.
- MALININ, S.D. & KHITAROV, N.I. (1969): Reduction of sulfate sulfur by hydrogen under hydrothermal conditions. *Geochem. Int.* Vol. 6, No. 6, 1022-1027.
- MARINELLI, G. (1975): Magma evolution in Italy. *Geology of Italy*. Ed. C.H. Squires, Tripolis.
- MARTINI, M. (1971): Sorgenti minerali e termominerali. In: *La Toscana Meridionale*. *Rend. Soc. It. Min. Petr.* 27, 269-297.

- MOREL, P. & IRVING, E. (1978): Tentative Pelococontinental map for the early Phanerozoic and Proterozoic. *Journ. Geol.* Vol. 86, 535-561.
- NATALE, P. (1974): Relitti di bassa temperatura nelle piriti di alcuni giacimenti della Toscana. *Ass. Min. Subalpina*, 11, 1-21.
- NEUMANN, N. (1979): Geologische und geochemische Bildungsparameter der Hg/Sb-Lagerstätten der Südtoskana. Unveröff. Dissertation München.
- NIELSEN, H. (1979): Sulfur isotopes. In: E. Jäger/J.C. Hunziker Ed. : *Lectures in Isotope Geology*. Berlin.
- OHMOTO, H. (1972): Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Econ. Geol.* 67, 551-578.
- OSTERMANN, G. (1978): Gesteinsbeschreibung und tektonische Interpretation eines Gebietes NW von Serrazzano, Toscana. Geologische und petrologische Beschreibung von Kupfervorkommen in der Region von Serrazzano und Murlo. Unveröff. Diplomarbeit München.
- PANICHI, C., CELATI, R., NOTO, P., SQUARCI, P., TAFFI, L. & TONGIORGI, E. (1974): Oxygen and Hydrogen Isotope Studies of the Larderello (Italy) Geothermal System. In: *Isotope Techniques in Groundwater Hydrology*, II; ed. by the Intern. Atomic Energy Agency Vienna. 3-28.
- PARMENTIER, E.M. & SPOONER, E.T.C. (1978): A theoretical study of hydrothermal convection and the origin of the ophiolitic sulphide ore deposits of Cyprus. *Earth and Planet. Sci. Lett.* 40, 33-44.
- PASSERI, L. (1975): L'ambiente deposizionale della Formazione Evaporitica nel quadro della paleogeografia del Norico Tosco-umbromarchigiano. *Boll. Soc. Geol. Ital.* 94, 231-268.
- RAMDOHR, P. (1975): Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Berlin, 4. Auflage.
- v. RATH, G. (1865): Ein Besuch der Kupfergrube Monte Catini in Toscana und einige Punkte in ihrer Umgebung. *Zeitschr. d. dt. geol. Ges.* XVII, 277-298.
- REUTTER, K.-J. & GROSCURTH, J. (1978): The Pile of Nappes in the Northern Apennines, its Unravelment and Emplacement. In: *Alps, Apennines, Hellenides*, Closs, H., Roeder, D., Schmidt, K., Ed., Stuttgart.

- RICKARD, D.T. (1969): The microbiological formation of iron sulfides. Stockholm contrib. in Geol. 20, 49.
- SAAGE, O. (1979): Kartierung in den Liguriden der Südtoskana. Die Formatione di Tocchi. Unveröff. Diplomarbeit München.
- SCHMALZ, R.F. (1969): Deep water evaporite deposition: A genetic model. AAPG Bull. 53, 4, 798-823.
- SCHNEIDER, A. (1884): Breve Cenno sulla Miniera Cuprifera di Montecatini. Tipographia dell'Arte della Stampa, Firenze.
- SEARLE, D. (1972): Cupriferous pyrite deposits of Cyprus. Inst. Mining Metallurgy Trans. 81, sec. B, 189-198.
- SIEBENTHAL, C.E. (1915): Origin of the lead and zink deposits of the Joplin region. U.S. Geol. Surv. Bull. 606.
- SESTINI, G. (1970 a): Sedimentation of the late geosynclinal state. Sediment. Geol. 4, 445-479.
- SESTINI, G. (1970 b): Postgeosynclinal deposition. Sediment. Geol. 4, 481-520.
- SESTINI, G. (1970 c): Flysch facies and turbidite sedimentology. Sediment. Geol. 4, 559-597.
- STELZNER, A.W. & BERGEAT, A. (1906): Die Erzlagerstätten. Leipzig.
- STRONG, D.F. (1976): Metallogeny and Plate Tectonics. Geol. Ass. Can. Spec. Paper No. 14.
- TANELLI, G. (1977): I giacimenti a skarn della Toscana. Rend. Soc. Ital. Min. petr., 33, 875-903.
- TREFZGER, E.F. (1954): Über die Schwefelkieslagerstätten der toskanischen Maremma. N. Jahrb. Min. Mon. 73-95.
- UDLUFT, P. & WEIL, L. (1974): Bedingungen für die biogene Bildung von Schwefelwasserstoff in natürlichen Wässern. Zeitschr. f. Wasser- und Abwasserforschung, 7, 1, 10-13.
- ZUFFARDI, P. (1974): La metallogenese in relazione all'evoluzione del Mediterraneo. 67. Congr. Soc. Geol. It.

ANHANG

ISOTOPENMESSERGEBNISSE

py = Pyrit

ph = Magnetkies

sp = Sphalerit

ch = Kupferkies

ah = Anhydrit

gy = Gips

S = elementarer Schwefel

Bohrungen	Probe	Herkunft	Beschreibung	$\delta^{34}\text{S}$
	S27 146	Le Bruscoline	massiver Anhydrit	ah= +14.8
	S27 162	"	"	ah= +14.8
	S27 193	"	"	ah= +15.0
	S27 209	"	"	ah= +15.1
	S27 450	"	"	ah= +14.7
	S27 572	"	dunkler, feinkörniger Anhydrit	ah= +14.2
	S28 191	Altini	massiver Anhydrit	ah= +15.1
	S28 208	"	"	ah= +15.1
	S28 215	"	massiver Evaporit	ah= +14.8
	S28 245	"	Evaporit mit dunkler Brekzie	ah= +14.9
	S28 272	"	massiver Anhydrit	ah= +16.3
	S196 187	Poggio Villori	"	ah= +14.7
	S196 235	"	"	ah= +14.6
	S196 235a	"	"	ah= +14.3
	S196 285	"	"	ah= +14.5
	S196 345	"	reinweißer Anhydrit	ah= +15.0
	S199 183	Poggio Villori	massiver Anhydrit	ah= +15.4
	S302 151	Poggio Villori	massiver Evaporit	ah= +14.4
	S302 267	"	"	ah= +15.1
	S302 359	"	"	ah= +14.2
	S302 414	"	"	ah= +14.3
	S304 207	Montieri	Evaporit mit Phyllit-Schichten	ah= +17.0
	S304 208	"	"	ah= +16.4
	S304 209	"	massiver Evaporit	ah= +16.7
	S304 210	"	"	ah= +17.5
	S304 227	"	"	ah= +16.7
	S27 177	Le Bruscoline	massiver Evaporit mit sek. Gips	gy= +17.2
	S27 178	"	"	gy= +16.4

Bohrungen	Herkunft	Beschreibung	$\delta^{34}\text{S}$
S41 723	il Santo (Fen.Capan.)	Phyllit mit sedimentärem Pyrit	py= - 9.3
S41 723a	"	"	py= -12.7
S41 724	"	"	py= -13.1
S41 724a	"	"	py= - 9.7
S41 724b	"	"	py= -12.7
S41 724c	"	"	py= -12.2
S41 724d	"	"	py= -12.2
S196 430	Poggio Villori	disseminierter Pyrit in Phyllit	py= + 6.4
S197 52	Valle Buia	Phyllit mit sedim. Pyrit und Evaporit	py= +14.5
S197 370	"	Phyllit m. sedim. Pyrit	py= +11.7
S198 261	Valle Merse	"	py= + 8.2
S198 266	"	verstreuter Pyrit in Phyllit mit Evaporit	py= + 2.5
S198 266a	"	"	py= + 2.9
S198 266b	"	"	py= + 1.4
S199 436	Poggio Villori	Phyllit mit sedim. Pyrit	py= +10.2
S301 14	Botroni	"	py= + 8.5
S301 14a	"	"	py= + 8.6
S301 14b	"	"	py= + 8.7
S303 524	Pian di Boba	"	py= + 4.0
S303 553	"	"	py= + 2.3
S303 582	"	"	py= - 1.3
S304 187	Montieri	massiver Pyrit in Phyllit	py= + 8.0
S304 188	"	"	py= + 7.9
S304 188a	"	"	py= + 7.7
S304 188b	"	"	py= + 7.9

Campiano	Probe	Herkunft	Beschreibung	$\delta^{34}\text{S}$
	YF211	Bohr. 14; +5 m	Anhydrit	ah= +15.8
	YF212	" +5 m	Anhydrit mit Phyllit	ah= +16.3
	YF23	" +1 m	massiver Evaporit	ah= +17.3
	YF241	" -1 m	"	ah= +16.9
	YF242	"	"	ah= +16.9
	YF25	" -3 m	"	ah= +16.9
	YF28	" -18 m	Anhydrit mit Phyllit	ah= +16.8
	YF31	" +31 m	"	ah= +17.4
	YF32	" +30 m	Anhydrit mit Phyllit-Schichten	ah= +16.4
	YF33	" +29 m	Anhydrit mit erzhaltigem Skarn	ah= +18.2
	YF34	" +28 m	Anhydrit mit Phyllit-Schichten	ah= +17.9
	YF38	" +4 m	massiver Evaporit	ah= +17.5
	CAM1	Campiano, ext. Bohr. No. 316 (Bartalo)-216m	"	ah= +15.4
	CAM1a	"	"	ah= +16.4
	CAM2	" -221 m	Anhydrit	ah= +18.6
	CAM2a	"	"	ah= +14.3
	CAM4	" -225 m	massiver Evaporit	ah= +18.3
	CAM4a	" -231 m	"	ah= +17.4
	CAM5	" -237 m	"	ah= +14.6
	CAM5a	"	"	ah= +14.5
	CAM6	" -256 m	"	ah= +15.5
	CAM6a	"	"	ah= +17.4

Campiano

Probe	Herkunft	Beschreibung	$\delta^{34}\text{S}$
YF8 Mk1	Campiano interne	Konkordant. Magnetkies und diskordanter	ph= +13.9
YF8 MK2	Bohrung, No.6; -29 m	Pyrit im Kontakt Phyllit/Evaporit	ph= +12.9
YF8 Py	"	Evaporit mit lockerem Pyrit	py= +12.0
YF5 Py	" -26 m	Evaporit mit Pyrit und Magnetkies-	py= +13.8
YF6 Py	" -13 m	Schichten	py= +12.8
YF10 Py1	Bohr.15, -12 m	Kontakt Evaporit/mass. Pyrit	py= +7.7
YF10 Py2	"	Evaporit mit lockerem Pyrit	py= +7.9
YF10 Py3	"	"	py= +8.9
YF22 Ck	Bohr.14; -55 m	Pyrit, Kupferkies und Sphalerit	ch= +7.4
YF20 Mk	" -51 m	in Phyllit	ph= +7.5
CAM 103	Campiano, Rampe, -35 m	mass. Magnetkies im Skarn	ph= +6.2
CAM 104	"	Magnetkies und Kupferkies im Skarn	py= +6.2
CAM 161	"	Magnetkies und Pyrit im Skarn	sp= +6.3
CAM 162	"	disseminierter Sphalerit in Phyllit	sp= +6.4
CAM 108	"	Phyllit mit mobil. Magnetkies+Sphalerit	ph= +5.6
CAM 109	"	Phyllit mit dissem. Magnetkies	ph= +6.0
CAM 110	"	"	ph= +6.2
CAM 110a	"	"	ph= +6.1
YF1	Camp.int.Bohr./-6 m	Anhydrit + Kalzit	ah= +16.4
YF2	No.6, -1 m	Evaporit mit dissem. Pyrit	ah= +17.4
YF3	" -7 m	Anhydrit + Kalzit	ah= +16.4
YF4	" -13 m	Evaporit mit dissem. Pyrit	ah= +18.7
YF5	" -26 m	"	ah= +17.5
YF6	" -14 m	Kontakt Evaporit/mass. Pyrit	ah= +17.6
YF9	" -25 m	Anhydrit + Kalzit	ah= +19.5
YF10	Bohr.15; -12 m	Evaporit mit lockerem Pyrit	ah= +17.2
YF11	" -32 m	"	ah= +17.8
YF111	"	"	ah= +18.5
YF12	" -17 m	reiner Anhydrit	ah= +17.4
YF13	Bohr.7; +15 m	Anhydrit in Phyllit	ah= +15.9
YF14	" +2 m	Anhydrit + Kalzit	ah= +19.7
YF15	" +4 m	"	ah= +16.4
YF16	" +17 m	"	ah= +16.7
YF17	" +7 m	"	ah= +17.5
YF18	" +7 m	" + Phyllit	ah= +16.2

Niccioleta

Probe	Herkunft	Beschreibung	$\delta^{34}\text{S}$
Nic 22	Niccioleta lev.+175	Evaporit-Brekzie mit elementarem S	S= + 6.0
Nic 23	"	"	S= + 6.7
Nic 1a	Niccioleta lev.+175	massiver Pyrit an der Basis einer Linse	py= + 9.9
Nic 13	"	massiver Pyrit mit etwas Evaporit	py= + 9.8
S369 73	Nicc.intern.drill.	massiver Pyrit	py= + 9.8
S369 74.2	from lev. 252	"	py= + 8.7
S369 74.5	"	Kontakt mass.Pyrit/Evaporit	py= + 8.3
S369 77	"	massiver Pyrit	py= + 9.7
S369 79	"	"	py= +10.4
S369 80	"	"	py= +10.4
S369 80.5	"	"	py= + 9.7
S369 81	"	"	py= +10.4
S369 82	"	Kontakt mass. Pyrit/Evaporit	py= + 2.6
S369 84.9	"	massiver Pyrit	py= + 9.9
S369 85.5	"	"	py= +10.2
S369 88.2	"	"	py= + 9.5
S369 88.5	"	"	py= + 9.9
S369 74.5	"	Evaporit (Anhydrit+Kalzit)	ah= +15.5
S369 75	"	reiner Anhydrit	ah= +15.3
S369 76.2	"	Anhydrit+Kalzit	ah= +14.9
S369 76.6	"	"	ah= +15.1
S369 76.7	"	"	ah= +14.4
S369 81.3	"	reiner Anhydrit	ah= +14.8
S369 82.2	"	Anhydrit+Kalzit	ah= +14.8
S369 82.6	"	"	ah= +15.8
S369 83.5	"	"	ah= +15.0
S369 84.4	"	"	ah= +14.8
N60 c	Niccioleta lev.+142	massiver Anhydrit	ah= +15.1
N64	Niccioleta lev.+170	massiver Anhydrit mit Spuren von Dolomit	ah= +15.2
N61	Niccioleta lev.+139	massiver Anhydrit	

Montoccoli

Probe	Herkunft	Beschreibung	$\delta^{34}\text{S}$
MT01	Montoccoli, Halde	Pyrit mit Quarz-Gangart	py= + 7.3
MT02	"	"	py= + 7.4
MT03	"	Pyrit und Sphalerit mit Quarz-Gangart	sp= + 8.4
MT04	"	Pyrit mit Quarz-Gangart	py= + 6.9

LEBENS LAUF

14.2.1950	geboren in Regensburg; Eltern: Jakob Wagner, Kaufmann; Henriette Wagner, geb. Welck, Hausfrau
1956-60	Besuch der Volksschule West in Regensburg
1960-1969	Besuch des Neuen Gymnasiums in Regensburg
Wintersemester 69/70	Studium der Rechte an der Universität München
1970/71	2 Semester Wirtschaftswissenschaften an der Universität Regensburg
SS 1971	Beginn des Geologiestudiums an der Universität München
Dez. 1972	Diplom-Vorprüfung
1973/74	1-jähriges Gaststudium an der Universität Edinburg (Großbritannien)
1974-76	Beendigung des Geologiestudiums an der Universität München
Febr. 1976	Diplom- Hauptprüfung
Sept 1976- Mai 1977	Graduate Student an der University of Calgary (Alberta, Canada)
seit Oktober 1977	wissenschaftlicher Mitarbeiter der Abteilung Geochemie und Lagerstättenkunde am Institut für allgemeine und angewandte Geologie der Universität München

